

1914.

LIBRARY
MICHIGAN STATE NORMAL
COLLEGE.

No. 14.

ANNALEN DER P H Y S I K.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 44. Heft 6.

DER GANZEN REIHE 340. BANDES 6. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1914.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.
DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.

(Ausgegeben am 3. Juli 1914.)

Inhalt.

	Seite
1. Hermann Rohmann. Magnetisierung in schnell oszillierenden Feldern. (Hierzu Tafel XVII.)	817
2. A. Goldmann und J. Brodsky. Zur Theorie des Becquerel-effektes. I. Lichtelektrische Untersuchungen an oxydierten Kupferelektroden	849
3. A. Goldmann. Zur Theorie des Becquerel-effektes. II. Grundzüge einer lichtelektrischen Theorie des Becquerel-effektes . .	901
4. Erwin Schrödinger. Zur Dynamik elastisch gekoppelter Punktsysteme	916
5. A. v. Malinowsky. Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes	935
6. O. Lehmann. Die Saugkraft quellbarer myelinartiger flüssiger Kristalle	969

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

i
(
s
t

I
r
d
u
g
k
t
v
e

v

n
n
k
w

a
-

m

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 44.

1. *Magnetisierung
in schnell oszillierenden Feldern;
von Hermann Rohmann.*

(Straßburger Habilitationsschrift.)

(Hierzu Tafel XVII.)

§ 1.

Wird ein permanent magnetisiertes Stahl- oder Eisenstück in ein magnetisches Wechselfeld gebracht, dessen Amplituden (wenigstens von einer bestimmten an) dauernd abnehmen, so verliert dasselbe bei nicht zu hohen Frequenzen ganz oder teilweise seinen Magnetismus.

Für zeitlich sehr langsam variierende Felder, wie sie durch Ein- und Ausschalten von Widerstand und Umkehr der Stromrichtung in einer Magnetisierungsspule hergestellt werden, ist der Verlauf der Entmagnetisierung von F. Auerbach¹⁾ näher untersucht worden. Wenn der erste Maximalwert des Feldes genügend hoch gewählt ist, und die Amplituden dauernd um kleine Beträge abnehmen, wechselt die remanente Magnetisierung bei diesem Verfahren periodisch das Vorzeichen und wird immer kleiner, so daß eine vollständige Entmagnetisierung eintritt.

Wird der Prozeß an einem unmagnetischen Stahlstück vorgenommen, so bleibt dasselbe natürlich unmagnetisch.

Magnetische Wechselfelder der gleichen Art wie oben, nur von einer unter Umständen viel höheren Frequenz, erhält man in den Spulen eines durch Funken erregten Kondensatorkreises. Bei ihnen nehmen die Amplituden, konstanten Funkenwiderstand vorausgesetzt, nach einem Exponentialgesetz ab.

Tatsächlich tritt nun die nach dem obigen in einem derartigen Feld zu erwartende Entmagnetisierung nicht immer

1) F. Auerbach, Wied. Ann. 14. p. 308. 1881. Vgl. auch Winckelmanns Handb. d. Physik. Bd. V. p. 214.

auf.¹⁾ Im Gegenteil wird bekanntlich durch den „Entladungsschlag einer Kondensatorbatterie“ eine unmagnetische Stahlnadel magnetisiert.

Wie Savary²⁾ zuerst gefunden hat, ist diese Magnetisierung oft eine *anomale*, d. h. ihr Sinn ist demjenigen, der sich für die insgesamt durch die Spule gehende Elektrizitätsmenge bestimmen würde, gerade entgegengesetzt.

v. Liphart³⁾ hat 1862, kurz nach den Feddersenschen Arbeiten über die Kondensatorkreisschwingungen, die Bedingungen für das Auftreten der anomalen Magnetisierung mit den ihm zur Verfügung stehenden (und allerdings primitiven) Hilfsmitteln näher untersucht.

Die Tatsachen, die er findet, sind etwa die folgenden: Die Magnetisierung einer in die Spule eines Kondensatorkreises gelegten Stahlnadel ändert sich periodisch mit der Funkenlänge, falls der Kreis nicht sehr stark gedämpft ist. Bei sehr kleinen Funkenlängen ist die Magnetisierung die normale.

Als Erklärung dafür nimmt er folgendes an: Bei kleinen Funkenlängen wirkt nur die erste Halbschwingung, welche normal magnetisiert. Die folgenden Schwingungen fehlen entweder, oder sind zu schwach um „magnetisierungsfähig“ zu sein. Bei größerer Funkenlänge tritt auch die zweite Halbschwingung, welche anomal magnetisiert, auf, bzw. wird magnetisierungsfähig. Dieselbe schwächt die von der ersten Halbschwingung hervorgebrachte Magnetisierung und kehrt schließlich ihren Sinn um. Bei weiter wachsender Funkenlänge tritt die dritte Halbschwingung auf, entsprechend einer normalen Magnetisierung usw.

Da Liphart bei einem großen Teil seiner Versuche Geißleröhren in die Kondensatorkreise einschaltet, wodurch, wie

1) Bei den Beobachtungen von E. Rutherford, Trans. Roy. Soc. 1896; und der anschließenden Untersuchung von H. Brooks, Phil. Mag. (6) 2. p. 93. 1901; denen zufolge dieselbe immer aufzutreten scheint, wird bis zur Sättigung magnetisierter Stahl verwandt und die Anfangsamplitude des Magnetfeldes bestimmt gewählt.

Auch E. Madelung, Ann. d. Phys. 17. p. 861. 1905, verwendet bis zur Sättigung magnetisiertes Material; während wir im folgenden gerade die Fälle im Auge haben, wo die Ausgangsmagnetisierung Null ist oder doch unterhalb der Sättigung bleibt.

2) Savary, Pogg. Ann. 84. p. 352. 1827.

3) v. Liphart, Pogg. Ann. 116. p. 514. 1862.

M. Wien gefunden hat, starke Löschwirkung entsteht, so mögen wohl die von ihm beobachteten Erscheinungen zum Teil wirklich dadurch hervorgerufen sein, daß der Funke vor dem völligen Abklingen der Schwingung abreißt.

§ 2.

Ganz ähnliche Versuche, die ich mit Kondensatorkreisen vornahm, welche geringe Dämpfung hatten und mit Magnesium- oder Calciumfunkenstrecke versehen waren, ergaben aber ebenfalls starke normale und anomale Magnetisierungen. Bei der Art der verwandten Funken ist es nach allen anderweitigen Erfahrungen sehr wenig wahrscheinlich, daß ein Abreißen des Funkens erfolgt, solange die Amplituden der Stromstärke noch irgend in Betracht kommende Werte haben.

Einige weitere Versuche habe ich dann mit der in Fig. 1 skizzierten Anordnung vorgenommen (über die genauere Einrichtung und Dimensionierung der Kreise vgl. später). Das zu magnetisierende Stahlstück war in eine Spule eingelegt, die sich nicht im Kondensatorkreis I selbst befand, sondern die in einen besonderen aperiodischen Kreis A eingefügt war, auf den der ursprüngliche Kreis induzierte. Die Stärke der Erregung von A konnte sowohl durch Variieren der Funkenlänge von I als auch durch Variieren der Koppelung zwischen I und A geändert werden.

Auch bei dieser Anordnung treten starke Magnetisierungen auf, deren Größe und Richtung sowohl von der Funkenlänge, als auch von der Koppelung abhängig ist. Und zwar derart, daß im wesentlichen gleiche Magnetisierung erzeugt wird, wenn nach einer Änderung der Funkenlänge durch entsprechende Änderung der Koppelung der (durch ein Thermoelement gemessene) Stromeffekt und also die Amplituden in A wieder auf denselben Wert gebracht werden.

Diese in ziemlich weiten Grenzen erfüllte Beziehung spricht sehr gegen die Annahme, daß die remanente Magnetisierung durch Abreißen des Funkens hervorgerufen wird.

Dagegen sprechen namentlich auch die Versuche der folgenden Art: Es wird in A ein Kondensator eingeschaltet,

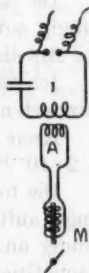


Fig. 1.

dessen Kapazität so bemessen ist, daß der Kreis A in Resonanz mit Kreis I ist. Die Koppelung bleibt genügend lose, so daß man die entstehende Schwingung noch als einfache betrachten darf. Die Dämpfung des Kreises I wird größer gemacht als die von A, so daß man sicher sein darf, daß die Stromamplituden in A nach dem Erreichen des Höchstwertes exponentiell und langsam auf Null abfallen.

Auch jetzt noch findet man mit der Funkenlänge und der Koppelung wechselnde Magnetisierungen von allerdings kleinerer Intensität als früher. (Die maximalen Stromamplituden waren dabei in beiden Fällen von etwa der gleichen Größenordnung.)

§ 8.

Nach allem Vorhergehenden wird man also zu dem Schluß geführt, daß bei entsprechender Frequenz ein magnetisches Wechselfeld auch dann magnetisierend wirken kann, wenn seine Amplituden stetig und langsam bis zu Null abnehmen.

Die auftretende Magnetisierung erscheint dabei als abhängig sowohl von der Größe der Amplituden wie auch von der Art ihrer Abnahme.

Ich führe dazu einige typische Versuche mit der in Fig. 1 skizzierten Anordnung an.

Kreis I bestand dabei aus vier Leydener Flaschen von je $2 \cdot 10^{-12}$ cm/sec² und einer Spule von ca. $2 \cdot 10^7$ cm.

Die folgende Tabelle gibt die bei einer bestimmten Funkenlänge auftretenden Magnetisierungen als Funktion der Koppelung an. \pm Vorzeichen bedeutet einander entgegengesetzte Magnetisierungen; positiv ist diejenige Magnetisierung gerechnet, die bei sehr stark gedämpftem Kreis I (vgl. unten) auftritt. Die dritte Reihe gibt den durch ein Thermoelement gemessenen Stromeffekt in A. an.

Entfernung der Koppelspulen	Magnetisierung	Stromeffekt in A.
0	- 0,5	9
1	- 1,2	4,5
2	- 1,7	3,5
3	- 2,0	2,8
4	- 1,9	1,0
5	- 1,1	0,5
6	- 0,3	0,3
8	+ 0,5	0,1
11	+ 1,0	0,0
15	+ 1,0	0,0

Bei der Messung wurde in der Weise verfahren, daß zuerst die engste Koppelung eingestellt wurde; dann wurde durch einen oder wenige Funken die der Einstellung entsprechende Magnetisierung erzeugt; eine losere Koppelung eingestellt usw.

Bei diesem Verfahren erhält man auch bei den ganz losen Koppelungen merkwürdigerweise noch Änderungen der Magnetisierung; während man z. B. bei der Einstellung 5 keine Änderung erhielt falls man erst die Entfernung 0 einstellte und dann (ohne daß Funken übergingen) 5 einstellte. | Diese Abhängigkeit von der Vorgeschichte bewirkt es, daß in der Tabelle Magnetisierung auch bei so losen Koppelungen auftritt, bei denen ein nicht vorbehandeltes unmagnetisches Stahlstück unmagnetisch bleibt (etwa von 4 oder 5 ab). Bei engerer Koppelung und entsprechend größeren Stromamplituden ist der Einfluß der Vorbehandlung kleiner und verschwindet schließlich.

Wurde durch Einschalten von Widerstand in Kreis I die Dämpfung der Schwingungen erhöht, so wurden die Magnetisierungen (und zwar sowohl die negativen als auch die positiven bedeutend stärker).

Z. B. erhielt man nach dem Einschalten von 10 Ohm (wodurch die Dämpfung auf etwa das doppelte ihres ersten Wertes stieg):

Entfernung der Koppelspulen	Magnetisierung	Stromeffekt in A.
0	- 2,5	5,0
1	- 3,0	—
2	- 3,0	—
4	- 2,1	—
5	- 0,4	—
7	+ 1,0	—
10	+ 2,2	—

und nach dem Einschalten von 100 Ohm:

Entfernung der Koppelspulen	Magnetisierung	Stromeffekt in A.
0	- 12,0	1,5
1	- 6,0	—
3	+ 2,0	—
4	+ 11,0	—
5	+ 10,0	—
9	+ 11,0	—

Wurde soviel Widerstand eingeschaltet, daß die Entladung von I aperiodisch wurde, so erhielt man starke Magne-

tisierung in einer einzigen Richtung (welche bestimmt war durch den Sinn der dann in A auftretenden größten Stromamplitude, die die folgende entgegengesetzte bei weitem überwiegt).

Bei anders dimensionierten Kreisen (mit Frequenzen zwischen 10^5 und 10^7) erhielt man ähnliche Resultate. Je größer die Stromamplituden in A gemacht wurden, um so mehr Zeichenwechsel der Magnetisierung waren beim Losermachen der Koppelung oder beim Verkleinern der Funkenlänge beobachtbar. Dabei bestätigt sich im großen ganzen die oben angeführte Bemerkung, daß der Einfluß einer Veränderung der Funkenlänge durch eine Veränderung der Koppelung im andern Sinne rückgängig gemacht werden kann.

Charakteristisch ist, daß die Größe der auftretenden Magnetisierungen wächst, wenn die Dämpfung der Schwingungen zunimmt und wenn die Maximalamplituden zunehmen.

Im übrigen aber hat man den Eindruck, daß die ganze Erscheinung durch eine Reihe von nicht leicht zu übersehenden Umständen in komplizierter Weise bestimmt ist; wie sich denn schon Liphart gegen den Vorwurf verteidigt, daß die Behandlung des Themas „allein für einen Aachener Nadelfabrikanten Interesse haben könnte“.

§ 4.

Im weiteren zeige ich nun, daß die magnetisierende Wirkung einer gedämpften Schwingung sich *qualitativ* ändert, *wenn man ihren Verlauf in bestimmter Weise um relativ sehr kleine Beträge abändert*. Die oben behandelten Tatsachen werden dadurch zwar nicht im einzelnen erklärt (was auch kaum von Interesse sein wird), jedoch wird die Möglichkeit ihres Zustandekommens dem Verständnis näher gebracht.

Außerdem ergeben sich eine Anzahl von neuen Erscheinungen, welche einfache Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, und es lassen sich eine Reihe von Anwendungen machen, die einfache und zugleich sehr empfindliche Meßinstrumente und -methoden für schnelle Schwingungen liefern.

Die Veränderungen des ursprünglichen Verlaufs der Schwingung werden dadurch erzeugt, daß eine *zweite Schwingung* von anderer Frequenz überlagert wird.

Betrachten wir dazu für einige spezielle Fälle den durch die Superposition zweier einfacher gedämpfter Schwingungen hergestellten Verlauf der magnetischen Feldstärke.

In Fig. 2 ist angenommen, daß der einfachen Schwingung (punktiert gezeichnet) eine solche der doppelten Frequenz mit viel kleinerer Amplitude überlagert ist; und zwar in solcher Phase, daß die ersten Amplitudensich unterstützen.

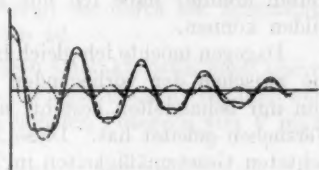


Fig. 2.

Die resultierende (ausgezogene) Kurve kann als einfache Schwingung angesehen werden, bei der alle nach oben gerichteten Amplituden etwas vergrößert, alle nach unten gerichteten etwas verkleinert sind.

Bei im übrigen gegebenen Verhältnissen hängt es von der Anfangsamplitude der zweiten Schwingung ab, ob bei der resultierenden Kurve jede Amplitude kleiner ist als die vorhergehende, oder ob jede nach oben gerichtete Amplitude größer ist als die vorhergehende und nachfolgende entgegengesetzt gerichtete.

Im letzten Falle werden wir selbstverständlich erwarten, daß das Feld eine Magnetisierung in Richtung der größeren Amplituden hervorbringt; für den ersten Fall dagegen würde man nach dem Verhalten in statischen Feldern auf Entmagnetisierung bzw. Unmagnetischbleiben schließen.

Wie wir aus unseren Resultaten vorwegnehmen wollen, ergibt sich aber auch dann Magnetisierung in der durch die wenig vergrößerten Amplituden bestimmten Richtung. Allgemein können wir sagen, daß jede (auch sehr kleine) Unsymmetrie, die im Ablauf der gedämpften Schwingung von hoher Frequenz hervorgebracht wird, magnetisierend wirkt in derjenigen Richtung, in der die vergrößerten Feldstärken liegen.

Dabei macht sowohl die Größe dieser Magnetisierung (vgl. § 11) als auch die Art ihrer Abhängigkeit von Änderungen des Feldverlaufs es wahrscheinlich, daß zu ihrem Zustandekommen die Vergrößerung einer ganzen Reihe aufeinanderfolgender Amplituden über die entgegengesetzt gerichteten nötig ist (und daß nicht etwa das Auftreten einer einzigen maximalen Feldstärke den Effekt bedingt).

§ 5.

Von dem Mechanismus dieser Magnetisierung (als deren Ursache man etwa den Skineffekt und das durch ihn bewirkte verschieden tiefe Eindringen von verschiedenen starken Feldern, und vielleicht auch eine Art magnetischer Nachwirkung vermuten könnte) habe ich mir keine befriedigende Vorstellung bilden können.

Dagegen möchte ich gleich hier auf eine Analogie hinweisen, die zwischen der vorliegenden Erscheinung und einer früher von mir behandelten besteht, und die mich bei den folgenden Versuchen geleitet hat. Diese Analogie gestattet es die beobachteten Gesetzmäßigkeiten in Kürze und auch mit einem gewissen Grad von Strenge zu beschreiben.

Betrachten wir nämlich ein symmetrisches Geißlerrohr¹⁾, dessen Widerstand dem Ohmschen Gesetz nicht gehorcht sondern bei dem er für kleinere Spannungen größer ist als für höhere, und denken wir uns an den Klemmen des Rohres Spannungen von dem durch die Kurven in Fig. 2 gegebenen zeitlichen Verlauf wirken. Dann wird der Strom, der durch das Geißlerrohr beim Anlegen einer einzelnen Frequenz fließt, eine verhältnismäßig geringe oder unter Umständen keine Gleichstromkomponente haben (das hängt von der Phase ab, in der die Schwingung einsetzt). Bei der Superposition der beiden Schwingungen aber fließt eine relativ beträchtliche Elektrizitätsmenge in Richtung der vergrößerten Amplituden durch das Rohr.

Wie ich früher gezeigt habe (l. c.), ist in den einfachsten Fällen die Charakteristik eines Geißlerrohres so beschaffen, daß zwischen den Momentanwerten von Strom und Spannung die Beziehung besteht:

$$i = a_1 V + a_3 V^3.$$

Es berechnet sich dann die durch das Geißlerrohr gehende Elektrizitätsmenge zu:

$$e = \int i dt = a_3 \int V^3 dt.$$

(Das gilt streng, falls die einzelnen Schwingungen für sich keine Gleichstromkomponenten ergeben, gegebenenfalls sind diese als Korrekturen anzubringen.)

1) H. Rohmann, Phys. Zeitschr. 13. p. 604. 1912.

Dieses Resultat können wir für den vorliegenden Zweck in folgender Weise formulieren:

Wird an das Geißlerrohr eine unsymmetrische Wechselspannung angelegt, so ist die durch dasselbe hindurchtretende *Elektrizitätsmenge* (Gleichstromkomponente) *proportional derjenigen Unsymmetrie der Spannung, die durch das Zeitintegral der dritten Potenz von V gemessen ist.*

(Bei einem Geißlerrohr, dessen Charakteristik auch höhere Glieder enthält, liegt die Sache weniger einfach; bei ihm werden auch die Integrale aus den höheren Potenzen von V maßgebend.)

Es hat sich nun gezeigt, daß die wesentlichen Züge der unten angeführten Beobachtungen beschrieben werden können, wenn man annimmt, daß die Größe des remanenten Magnetismus bei hochfrequenten, unsymmetrisch gemachten Schwingungen bestimmt ist durch das Integral aus der dritten (unter Umständen einer höheren) Potenz der Feldstärke. Es muß dahingestellt bleiben, ob dieser Zusammenhang vielleicht tiefer im Mechanismus der Erscheinung begründet ist, und wir wollen ihn hier nur als eine Art von bequemer Rechenregel benutzen. Es treten nämlich in quantitativer Beziehung Abweichungen auf, die eine genauere Prüfung unmöglich machen. Außerdem führt die Anwendung auf gewisse Grenzfälle (z. B. Schwingung und konstantes Magnetfeld), zu Unstimmigkeiten. Dabei ist ferner zu beachten, daß wenn durch eine bestimmte Schwingung der ihr entsprechende remanente Magnetismus hergestellt ist, dieselbe nochmals einwirkende Schwingung keine weitere Änderung der Magnetisierung bewirkt (bzw. nur eine sehr kleine) und also dann der Ansatz keine Gültigkeit mehr hat.

Immerhin ist aber die durch ihn gegebene Zusammenfassung der Tatsachen bei nicht zu schwach und nicht zu verschieden gedämpften Schwingungen so übersichtlich, daß wir ihn im folgenden benutzen wollen.

§ 6.

Wir wollen dazu noch einige Fälle der Superposition von zwei gedämpften Sinusschwingungen betrachten, bei denen kompliziertere Schwingungskurven entstehen, deren „Unsym-

metrie“ sich nicht mehr so einfach direkt übersehen läßt, wie in dem oben angeführten Beispiel.

Und zwar zunächst den Fall, wo die beiden Schwingungen mit den gleichen Phasen und denselben Amplituden wie oben einsetzen, aber die Frequenz der einen beliebig gewählt ist. (Der Einfachheit halber soll [auch im folgenden immer] nur die Frequenz der Schwingung von kleiner Amplitude als variabel gelten.)

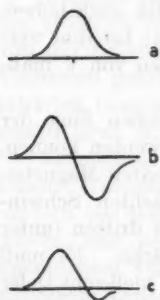


Fig. 3.

Für diesen Fall läßt sich (vgl. l. c.) leicht zeigen, daß das Integral der dritten Potenz der Ordinaten nur dann merkbare Werte hat, wenn das Verhältnis der Frequenzen der beiden Schwingungen den Wert 2 bzw. $\frac{1}{2}$ hat, oder in einem durch die Dämpfungen der beiden Schwingungen gegebenen Bereich um diesen Wert liegt. Trägt man den Wert des Integrals als Funktion der variablen Frequenz auf, so erhält man eine Kurve von der Gestalt der Resonanzkurve (vgl. Fig. 3a).

(Das Integral der fünften usw. Potenz würde Beiträge in ähnlicher Verteilung auch bei anderen diskreten Frequenzverhältnissen liefern.)

Wenn die beiden Schwingungen vom Frequenzverhältnis 2 in der durch Fig. 4 angedeuteten Phase zusammenwirken,

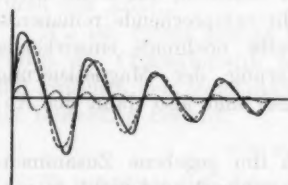


Fig. 4.

so wird die resultierende Schwingungskurve eine nahezu symmetrische (sie wäre völlig symmetrisch bei verschwindenden Dämpfungen). Entsprechend wird auch in diesem Falle das Integral der dritten Potenz der Ordinaten Null.

Wird die Frequenz der superponierten Schwingung geändert, so nimmt das Integral (bei den in Fig. 4 angenommenen Phasen) für größere Frequenzen negative Werte an, für kleinere positive Werte. Bei größeren Frequenzänderungen nach beiden Seiten hat dasselbe wieder den Wert Null (vgl. Fig. 3b).

Liegt die Phasendifferenz, mit der die beiden Schwingungen einsetzen, zwischen den beiden behandelten Extremen, so ist

die Abhängigkeit des betrachteten Integralwertes vom Frequenzverhältnis durch Kurven nach Art von Fig. 3c dargestellt, die alle möglichen Übergangsformen zwischen *a* und *b* bilden.

Wird die Phase der superponierten Schwingung bei irgend einem der betrachteten Fälle um 180° verschoben, so ergibt sich jedesmal die an der Abszissenachse gespiegelte Kurve.

In allen Fällen erreicht das Integral der dritten Potenzen merkliche Beträge nur für solche Frequenzverhältnisse, welche in der Nähe von 2 bzw $\frac{1}{2}$ liegen, und zwar ist der Bereich durch die Dämpfung der beiden superponierten Schwingungen bestimmt.

(Das Integral höherer Potenzen würde auch bei anderen Frequenzverhältnissen merkliche Werte in ähnlicher Verteilung erhalten.)

§ 7. Erste Versuchsanordnung.

Für die experimentelle Untersuchung handelt es sich nun darum, zwei gedämpfte Schwingungen herzustellen, deren Frequenzverhältnis, gegenseitige Phase und Amplituden geändert werden können. Ich habe dazu mehrere verschiedenartige Anordnungen benutzt, von denen zunächst die prinzipiell einfachste beschrieben sei (vgl. Fig. 5).

Zwei Kondensatorkreise I und II sind durch dieselbe Funkenstrecke erregbar und induzieren auf einen aperiodischen Kreis A, in den die Magnetisierungsspule *M* eingefügt ist.

Die Dimensionen der Kreise waren bei derjenigen Anordnung, auf die sich die ersten der unten angeführten Messungen und die Aufnahmen mit der Braunschen Röhre beziehen, die folgenden.

Kreis I. Kapazität: 4 Leydener Flaschen von je zirka $ca\ 2 \cdot 10^{-18}$ cm/sec.²; parallelgeschaltet.

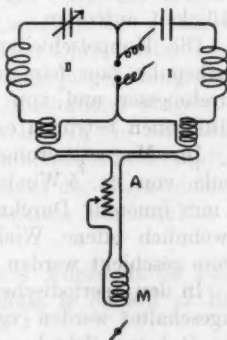


Fig. 5.

Spulen:

1. Spule $0,25 \cdot 10^7$ cm.

(Dieselbe war wie die anderen Spulen großer Selbstinduktion aus 0,5 mm dickem Kupferdraht hergestellt, und zwar als einlagige Spule.)

2. (Koppel-)Spule $0,32 \cdot 10^7$ cm.

Die Frequenz des Kreises (Schwingungszahl in 2π sec.) betrug ca. 150000. Das log. Dekrement war ca. 0,2.

Kreis II. Kapazität: Zwei hintereinandergeschaltete Drehkondensatoren mit Ölfüllung.

Spulen:

1. Spule $1 \cdot 10^{-7}$ cm.

2. (Koppel-)Spule $0,3 \cdot 10^{-7}$ cm.

Das log. Dekrement war ungefähr das gleiche wie das des ersten Kreises.

Die Funken (Magnesiumfunkenstrecke) wurden durch einen 30 cm Induktor mit Quecksilberstrahlunterbrecher erzeugt. Dabei wurde unter Berücksichtigung der früher von mir aufgestellten Bedingungen¹⁾ stets eine solche Unterbrechungszahl und Primärstromstärke eingestellt, daß sicher nur Funken von einer bestimmten Einsatzrichtung und von möglichster Regelmäßigkeit auftraten.

Die Koppelschleifen des aperiodischen Kreises A waren Flachspulen (aus fein unterteiltem Litzendraht) von ca. 10 cm Durchmesser und von 10 bzw. 6 Windungen. Ihre Selbstinduktionen betrugen ca. $2 \cdot 10^4$ und $7 \cdot 10^3$ cm.

Die Magnetisierungsspule war eine 8 cm lange einlagige Spule von ca. 5 Windungen pro Zentimeter und von etwa 14 mm innerem Durchmesser. (Auf sie war eine zweite, für gewöhnlich offene, Wickelung aufgebracht, durch die Gleichstrom geschickt werden konnte (vgl. unten).)

In den aperiodischen Kreis konnte Ohmscher Widerstand eingeschaltet werden (vgl. § 8). Meist wurden dazu induktionslose Ruhstrat-Schieberwiderstände bis 20 bzw. 100 Ohm benutzt.

Ferner war ein Kommutator eingefügt, der die mit Kreis II gekoppelte Schleife kommutierte und so die Phase der entsprechenden Schwingung umzukehren gestattete.

1) H. Rohmann, Phys. Zeitschr. 14. p. 528. 1913.

Die beiden Koppelschleifen waren auf Gestellen fein verschiebbar gegen die Spulen der Kondensatorkreise angebracht.

Die zu untersuchenden Proben aus magnetischem Material wurden in Form von ca. 7 cm langen Stücken in die Magnetisierungsspule eingelegt; wenn dieselben entfernt und wieder eingebracht werden mußten, wurde ihre genaue Einstellung durch aufge kittete Anschläge aus Schellack gesichert.

Benutzt wurde namentlich Stahl in Form eines Bandes von 0,1 mm Dicke und 1 cm Breite. Sollten stärkere Wirkungen erzielt werden, so wurden eine Anzahl solcher Blätter mit etwa $\frac{1}{2}$ mm Zwischenraum aufeinander geschichtet. Außerdem wurden Stahldrähte, einzeln oder in Bündeln von verschiedener Dicke verwandt. Ferner wurden Eisenkerne untersucht, die aus 0,03 und 0,06 mm dicken Blättern mit Papierzwischenlage aufgebaut waren. Diese Eisenfolien werden zur Konstruktion der Hochfrequenzmaschinen verwandt und waren mir liebenswürdigerweise von der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie überlassen.

Zur Messung des in den Stahl- (oder Eisen-)proben erzeugten magnetischen Moments diente ein in der Nähe der Magnetisierungsspule geeignet aufgestelltes Magnetometer. Dasselbe war aus einigen Stückchen magnetisierten Uhrfederstahls hergestellt, die auf die Rückseite eines Glasspiegels aufge kittet waren. Der Spiegel war an einem Kokonfaden aufgehängt und befand sich in einer Vertiefung, welche in die Seite eines Kupferwürfels eingedreht war. Neben hinreichender Dämpfung der Bewegungen wurde dadurch ein Schutz des Magnetometerspiegels vor der Wirkung des hochfrequenten Magnetfeldes erzielt.

Die Einstellung des Magnetometers wurde durch Projizieren eines Nernstfadens auf eine Skala in etwa 1 m Entfernung sichtbar gemacht.

Kleine, am Stativ des Magnetometers angebrachte Richtmagnete erlaubten eine Veränderung der Einstellung und der Richtkraft, eventuell Astasierung. Dazu konnte durch Ändern der Entfernung zwischen Magnetisierungsspule und Magnetometer eine weitgehende Änderung der Meßempfindlichkeit erzielt werden.

§ 8.

Über die Phasen, welche die beiden Schwingungen verschiedener Frequenz im aperiodischen Kreise A gegeneinander haben, ist folgendes zu bemerken.

Die Schwingungen in den beiden Kondensatorkreisen setzen (wie auch durch Aufnahmen mit der Braunschen Röhre kontrolliert wurde) stets in der gleichen Phase ein, derart, daß man die im Kreise A induzierten elektromotorischen Kräfte ansetzen darf als:

$$E = C_1 e^{-\alpha_1 t} \cos \nu_1 t \pm C_2 e^{-\alpha_2 t} \cos \nu_2 t.$$

Die Ströme in diesem Kreise werden dann:

$$i = \frac{C_1}{z_1} \left[e^{-\alpha_1 t} \cos(\nu_1 t + \varphi_1) + \cos \varphi_1 \cdot e^{-\frac{w}{p} t} \right] \\ \pm \frac{C_2}{z_2} \left[e^{-\alpha_2 t} \cos(\nu_2 t + \varphi_2) + \cos \varphi_2 e^{-\frac{w}{p} t} \right].$$

Dabei bedeuten w und p Widerstand und Selbstinduktionskoeffizient des Kreises A; z hat folgende Werte:

$$z_1 = \sqrt{w^2 + (\nu_1 p)^2} \quad z_2 = \sqrt{w^2 + (\nu_2 p)^2}$$

und φ ist bestimmt durch:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = -\frac{\nu_1 p}{w} \quad \operatorname{tg} \varphi_2 = -\frac{\nu_2 p}{w}.$$

Wenn der Ohmsche Widerstand w so groß gegen die Induktanzen $\nu_1 p$ und $\nu_2 p$ ist, daß $\operatorname{tg} \varphi = \varphi$ gesetzt werden darf, dann ist für $\nu_2 \cong 2\nu_1$: $\varphi_2 \cong 2\varphi_1$ und der Strom wird genähert:

$$(1) \quad i = \frac{1}{w} \left[C_1 e^{-\alpha_1 t} \cos(\nu_1 t + \varphi_1) \pm C_2 e^{-\alpha_2 t} \cos(\nu_2 t + \varphi_2) \right].$$

Die beiden Schwingungen erreichen dann zu gleicher Zeit ihre Maximalwerte und die Superposition entspricht dem in Fig. 2 dargestellten Fall.

Ist dagegen w verschwindend klein gegen die νp , so ist:

$$\varphi_1 = \varphi_2 = -\frac{\pi}{2}$$

und der Strom wird:

$$(2) \quad i = \frac{C_1}{\nu_1 p} e^{-\alpha_1 t} \sin \nu_1 t \pm \frac{C_2}{\nu_2 p} e^{-\alpha_2 t} \sin \nu_2 t$$

entsprechend der in Fig. 4 dargestellten Kurve.

Für dazwischen liegende Widerstände findet ein stetiger Übergang zwischen den verschiedenen Phasen statt; für sie ist außerdem die Stromkurve durch das in der ersten Formel auftretende Exponentialglied etwas modifiziert.

Bei den oben angegebenen Dimensionen des aperiodischen Kreises war ohne besonders eingefügten Widerstand der Fall (2) mit hinreichender Genauigkeit erfüllt. Bei Einschaltung von Widerständen über 20 Ohm war Fall (1) realisiert. Es konnten also die relativen Phasen der beiden zur Verwendung kommenden Frequenzen durch Einschalten von Widerstand in sehr einfacher Weise geändert werden. Benutzt wurden namentlich die beiden Extremfälle.

§ 9. Versuchsergebnisse.

Die folgenden Beobachtungen wurden in der beschriebenen Anordnung mit Stahlband von 0,1 mm Dicke gewonnen. Die Resultate mit den anderen Stahl- und Eisenproben sind qualitativ ganz dieselben.

Bei den Versuchen wurde in folgender Weise vorgegangen: Kreis II war zunächst unterbrochen und es wurde die Funkenlänge und die Koppelung zwischen Kreis I und A so eingestellt, daß in A eine Schwingung von solcher Intensität entstand, daß unmagnetische Stahlstücke durch sie noch nicht sehr stark magnetisiert wurden, daß dieselbe aber hinreichend stark war, um ein anderweitig bis zur Sättigung magnetisiertes Stahlstück zu entmagnetisieren. Eine solche Einstellung war immer möglich. Trat eine kleine Magnetisierung auf, so wurde die Einstellung des Magnetometers, die sich dabei ergab, als Nullpunkt genommen.

Nun wurde Kreis II geschlossen und seine Koppelung mit A so eingestellt, daß die entsprechende Schwingung in A kleinere Amplitude als die von I erhielt. (Es wurde dazu mit dem Thermoelement der Stromeffekt in A bestimmt und auch mit der Braunschen Röhre kontrolliert.) Für gewöhnlich betrug das Amplitudenverhältnis etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{30}$; doch wurden die gleichen Erscheinungen, nur mit entsprechend verminderter Intensität, auch bei dem Verhältnis $\frac{1}{1000}$ und bei noch kleineren Werten beobachtet. Dann wurde die Frequenz von II durch Variieren seiner Kapazität geändert.

Falls die Amplituden in A unter einer gewissen Grenze waren, die mit der Natur und Form der Stahlprobe variierte, ergab sich immer, daß nur dann *größere Magnetisierungen auftraten, wenn das Frequenzverhältnis der beiden Kreise 2 (oder $\frac{1}{2}$) war, oder in der Nähe dieses Wertes lag*; und zwar unabhängig davon, ob in A Widerstand eingeschaltet war oder nicht.

Wenn durch Vergrößern der Funkenlänge oder durch Engermachen der Koppelung zwischen I und A die Intensität der magnetisierenden Felder über die kritischen Werte gesteigert wurde, so traten auch bei anderen Frequenzverhältnissen starke Magnetisierungen auf, deren Abhängigkeit von der Frequenz komplizierterer Art war, vgl. Fig. 9 und unten. Sie wurden nicht näher untersucht; bei genügend kleinen Feldstärken ergab sich immer das *einfache* Resultat.

Es sei gleich hier bemerkt, daß auch bei einer ganzen Anzahl von Anordnungen, die ich für verschiedene Frequenzen bis 10^7 aufbaute, die Erscheinungen immer von der beschriebenen Art waren, und zwar für alle benutzten Stahl- und Eisenproben.

Nach § 6 ist daraus zu schließen, daß bei Feldstärken, welche unterhalb einer gewissen Größe liegen, *nur* das Integral aus den *dritten* Potenzen, *nicht* dagegen solche aus *höheren* Potenzen der Feldwerte maßgebend sind.

Es wurde dann die Abhängigkeit der remanenten Magnetisierung vom Frequenzverhältnis für verschiedene gegenseitige Phasen der Schwingungen näher untersucht. Dabei blieb immer Kreis I, der die niedrige Frequenz mit großer Amplitude lieferte, konstant, während Kreis II variiert wurde.

Es ergibt sich folgendes:

Wenn in den aperiodischen Kreis Ohmscher Widerstand eingeschaltet ist, der die Induktanzen überwiegt, so erhält man die in Fig. 6a dargestellte Kurve, bei der als Abszisse das Frequenzverhältnis der superponierten Schwingung II zur ersten aufgetragen ist, als Ordinate der Ausschlag des Magnetometers, gerechnet von derjenigen Einstellung aus, die sich bei alleiniger Einwirkung der ersten Frequenz ergibt (und die übrigens nur relativ kleiner Magnetisierung entspricht).

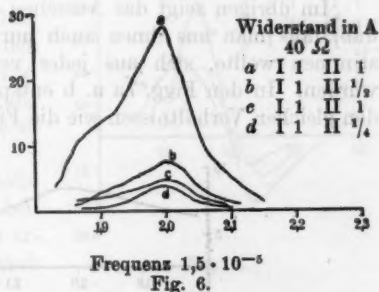
Bei der Aufnahme dieser Kurven wurde in der Weise vorgegangen, daß durch einen oder eine geringe Anzahl von Funken derjenige magnetische Zustand hergestellt wurde, der einem

bestimmten Frequenzverhältnis entsprach; dann wurde letzteres geändert und wieder durch einige Funken der entsprechende Zustand hergestellt.

Im wesentlichen die gleiche Kurve ergibt sich, wenn man vor jeder Änderung des Frequenzverhältnisses den magnetischen Anfangszustand wiederherstellt; dadurch, daß man bei geöffnetem Kreis II einige Funken überspringen läßt, so daß nur die Frequenz I (entmagnetisierend) wirkt.

Allerdings treten dabei kleinere Abweichungen gegen die auf die erste Art gewonnenen Kurven auf; wie sich denn auch bei jener Art der Aufnahme selber eine Abhängigkeit der Magnetisierung von der Vorbehandlung zeigt: Wenn man ein bestimmtes Frequenzverhältnis von höheren oder tieferen Werten ausgehend einstellt, kommt man zu etwas verschiedenen Magnetisierungen. Da die Differenzen nicht so groß sind, daß durch sie der Charakter der Kurven verwischt würde (und auf keine Weise sich ideale Kurven ergaben), habe ich meist auf die bequemere erste Art beobachtet.

Die in Fig. 6a dargestellte Kurve zeigt ungefähr das Aussehen einer Resonanzkurve, und zwar liegt das Maximum beim Frequenzverhältnis 2; wie das nach dem früheren zu erwarten ist, wenn das Integral der dritten Potenz maßgebend ist. Die Abweichungen von der Form einer idealen Resonanzkurve sind aber so groß, daß es überflüssig erscheint, eine nähere Prüfung durch Bestimmung der Dämpfungen aus dieser Kurve usw. vorzunehmen.



Durch Veränderung der Koppelung wurde die Anfangsamplitude der Frequenz II auf die Hälfte, bzw. auf ein Viertel ihres ersten Wertes gebracht und neue Kurven aufgenommen. Fig. 6b, d. Wenn unsere Analogie streng gültig wäre, müßte dadurch die maximale remanente Magnetisierung auf $1/2$ bzw. $1/4$ ihres Wertes fallen; auch das ist, wie man sieht, nur angenähert der Fall.

Bei der Aufnahme von Fig. 6c hatte die Amplitude der Frequenz II denselben Wert wie bei a, dagegen war diejenige von I auf die Hälfte herabgesetzt. Die maximale Magnetisierung sollte dadurch auf ein Viertel ihres Wertes fallen, was in der vorliegenden Kurve auch angenähert erfüllt ist.

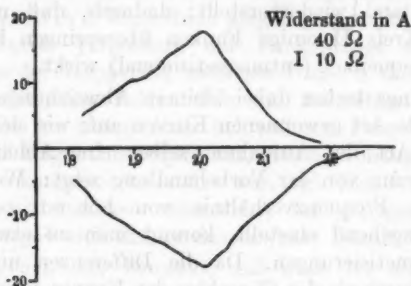


Fig. 7a.

Im übrigen zeigt das Aussehen der verschiedenen Kurven, daß, falls man aus ihnen auch nur roh die Dämpfungen bestimmen wollte, sich aus jeder verschiedene Werte ergeben würden. In den Figg. 7a u. b entsprechen die oberen Kurven den gleichen Verhältnissen wie die Fig. 6a, es ist nur die Dämpf-

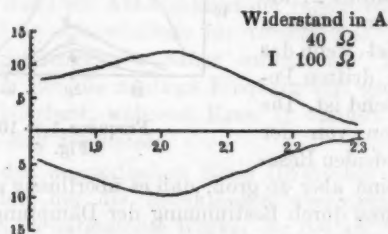


Fig. 7b.

fung der Frequenz I im ersten Fall durch Einschalten von 10 Ohm, im zweiten von 100 Ohm in den Primärkreis verändert. Man sieht, daß wirklich die Kurven mit wachsender Dämpfung flacher werden und daß das Maximum abnimmt.

Die unteren Kurven in 7a u. b sind aufgenommen,

nachdem durch Kommutieren der Koppelspule II die Phase der betr. Frequenz um 180° geändert wurde. Die oberen Kurven entsprechen dem Fall, der in Fig. 2 dargestellt ist, wo die ersten Amplituden der beiden Frequenzen gleichgerichtet sind; die unteren demjenigen, wo sie einander entgegenwirken. Da sich in den beiden Fällen trotz der bei 7b schon recht starken Dämpfung¹⁾ ungefähr spiegelbildlich gleiche Kurven ergeben, so ist der Schluß erlaubt, daß die remanente Magnetisierung hier *nicht* durch die Größe der maximalen Amplituden bedingt ist.

Es wurde nun der in Kreis A befindliche Widerstand *ausgeschaltet*, so daß in ihm die Induktanzen groß waren gegen den Ohmschen Widerstand und die Phasenbeziehung der beiden Frequenzen, von der Art wurde, wie sie durch Fig. 4 dargestellt ist.

Bei verschiedenen Amplituden der einwirkenden Schwingungen ergaben sich dann die Kurven von Fig. 8, die im großen ganzen wieder den nach der Analogie zu erwartenden Kurven entsprechen. Beim Umkehren der Phase der überlagerten Frequenz entstehen die spiegelbildlich gleichen Kurven. Vergrößerte Dämpfung ergibt qualitativ richtig die zu erwartenden Änderungen.

Wurden dem Widerstand in A Werte zwischen den beiden Extremen gegeben, so erhielt man die Kurven nach Art von Fig. 9c.

Wir haben oben schon angeführt, daß man um die bisher betrachteten Kurven zu erhalten, die Amplituden des Magnetfeldes nicht über ein gewisses Maß steigern darf, und daß man im anderen Falle kompliziertere Kurven erhält (die etwa darauf hindeuten würden, daß neben dem Integral der dritten Potenzen noch die von höheren Potenzen der Feldstärken maßgebend werden).

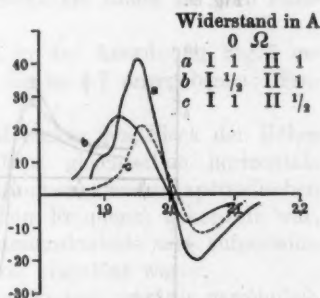
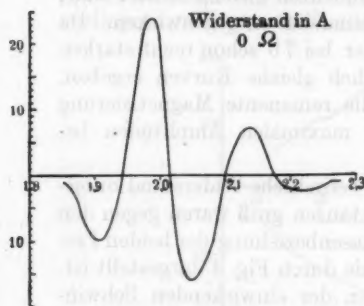


Fig. 8.

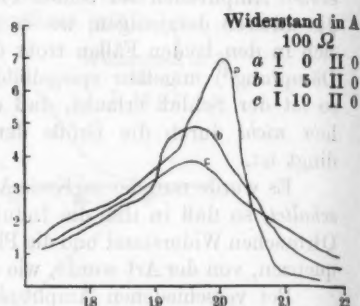
1) Das Dekrement beträgt etwa 0,6, so daß aufeinanderfolgende entgegengesetzte Amplituden etwa im Verhältnis 1:0,75 stehen, während das Amplitudenverhältnis der beiden Schwingungen etwa $\frac{1}{10}$ ist.

Fig. 9 stellt eine derartige Kurve dar, bei der die Amplitude der Frequenz I etwa auf das Doppelte ihres Wertes bei den früheren Aufnahmen gesteigert ist.



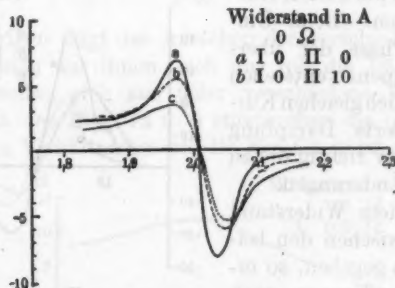
Frequenz $0,5 \cdot 10^{-6}$.

Fig. 9.



Frequenz $1,5 \cdot 10^{-7}$.

Fig. 10.



Frequenz $0,5 \cdot 10^{-7}$.

Fig. 11.

Hier tritt ein öfterer Wechsel des Vorzeichens der Magnetisierung in der Nähe des Frequenzverhältnisses 2 auf. Wird die Amplitude weiter gesteigert, so wächst die Zahl der Wechsel bedeutend und es treten beträchtliche Magnetisierungen auch bei stark von 2 abweichenden Frequenzverhältnissen auf.

Die Figg. 10 u. 11 geben Kurven wieder, die in einer ähnlichen Anordnung für höhere Frequenz (10^7 und $0,5 \cdot 10^7$) gewonnen sind.

Die verschiedenen Kurven von Fig. 10 entsprechen ver-

schiedener Dämpfung der Frequenz I. Der Widerstand im Kreis A war dabei so gewählt, daß die in Fig. 2 dargestellte Phasenbeziehung entstand. Die Kurven von Fig. 11 sind bei verschiedener Dämpfung der Frequenz II ohne Widerstand in A aufgenommen. Auch hier ist qualitativ der Charakter der Kurven der oben beschriebene.

§ 10. Aufnahmen mit der Braunschen Röhre.

Zur genaueren Orientierung wurde der zeitliche Verlauf der Magnetisierung bzw. des Feldes mit Hilfe einer Braunschen Röhre beobachtet. Diese Beobachtungen erlauben gleichzeitig eine Schätzung der auftretenden Feldamplituden und einen Vergleich der hier erzeugten remanenten Magnetisierung mit der in konstanten Feldern erzeugten.

Bei der Wahl einer bestimmten Röhrenform und magnetischer Konzentration des Fleckes gelang es bei den Frequenzen 10^5 und 10^6 noch gut sichtbare Bilder auf dem Fluoreszenzschirm zu erhalten.

Die Schwingungen wurden in der Anordnung Fig. 5 erzeugt, die Dimensionen waren die in § 7 angegebenen: Frequenz: $1,5$ und $3 \cdot 10^5$.

Die Magnetisierungsspule M lenkte den Fleck der Röhre in vertikaler Richtung ab. Eine gleichzeitige horizontale Ablenkung wurde erzielt durch einen zweiten aperiodischen Kreis, der mit I (der niedrigeren Frequenz) gekoppelt war, und in den eine entsprechend dimensionierte und aufgestellte Ablenkungsspule (ohne Eisenkern) eingefügt war.

In den beiden aperiodischen Kreisen war für gewöhnlich der Ohmsche Widerstand vernachlässigbar klein gegen die Induktanzen.

Wenn nur Kreis I geschlossen war, erhielt man auf dem Schirm der Röhre eine geradlinige Schwingung, falls sich kein magnetisches Material in der einen Spule befand; dagegen die in Phot. A¹⁾ reproduzierte Hysteresiskurve, wenn ein dünnes Stahlband eingeschoben wurde.

Wie man auch aus der Photographie selber erkennt, ist die Richtung der ersten Halbschwingung horizontal nach rechts, vertikal nach oben gewählt.

1) Die Photographien mußten zur Reproduktion retuschiert werden (vgl. Taf. XVII).

(Bei der hier verwandten Amplitude erscheint die Magnetisierungskurve fast als Ellipse; und in der Tat kann man durch Erzeugen einer Phasenverschiebung zwischen den Strömen in der horizontal und der vertikal ablenkenden Spule [Einschalten von Widerstand in einen Kreis] die Kurve nahezu geradlinig machen. Wenn die Amplituden größer sind, nehmen die äußeren Kurven mehr das gewohnte Aussehen der Hysteresiskurve an.)

Wird Kreis II geschlossen, so erhält man ohne Stahlband die in Phot. B dargestellte Lissajousche Figur, falls die Frequenz von II¹⁾ die doppelte von I ist. Das Aussehen der Kurve zeigt, daß, mindestens solange die Amplituden groß sind, der Feldverlauf ganz der theoretische ist und kein Abreißen des Funkens oder eine gegenseitige Beeinflussung der beiden über die Funkenstrecke gekoppelten Schwingungskreise stattfindet.

Phot. C gibt die Kurve wieder, die man bei einem Stahlband erhält, wenn die superponierte Schwingung genau die doppelte Frequenz von I hat und ihre erste Halbschwingung in einer mit der von I übereinstimmenden Richtung einsetzt; (in der Figur also nach oben). Man sieht, daß die Figur aus A dadurch entsteht, daß der obere Teil der Kurven verschmälert, der untere verbreitert wird. Die vertikalen Amplituden nach oben und unten (Lage der Umkehrpunkte) sind nahezu gleich groß. Eine remanente Magnetisierung findet nicht statt.

Wird jetzt die Frequenz von II entsprechend vergrößert, so springt der Fleck der Röhre infolge der erzeugten Magnetisierung dauernd um eine Strecke von etwa 1 bis 2 mm nach unten. Die Art und Weise dieses Überganges war leider nicht photographierbar, da derselbe durch einen einzigen Funken bewirkt wird, und die Helligkeit dann sehr klein ist.

Phot. D zeigt die Kurve, die nach dem Springen des Flecks entsteht. Man sieht, daß alle Umkehrpunkte hier nach unten verschoben sind, also die oberen Amplituden abgenommen, die unteren zugenommen haben.

Bei den Phot. E, F, G ist gegen vorhin nur die Einsatzzrichtung der superponierten Frequenz umgekehrt. Jetzt ist der obere Teil der Kurven verbreitert und der untere verschmälert. E gilt für Abstimmung auf die doppelte Frequenz;

1) Die Amplitude von II ist bei den Photographien absichtlich größer als sonst gewählt worden.

F für eine solche auf einen höheren Wert mit Magnetisierung nach oben, und G für Abstimmung auf einen niedrigeren Wert mit Magnetisierung nach unten.

§ 11.

Da mit Hilfe der Braunschen Röhre die Größe der bei den Wechselfeldern auftretenden Feldstärken direkt beobachtet werden konnte, so war ein Vergleich zwischen derjenigen remanenten Magnetisierung, die von ihnen erzeugt wird, und der in einem konstanten Felde gleicher Größenordnung erzeugten möglich.

Zu diesem Zweck wurde durch eine über die Magnetisierungsspule gebrachte Hilfswickelung Gleichstrom geschickt und aus der Ablenkung des Flecks ermittelt, welche Gleichstromstärke dieselbe magnetische Feldstärke ergab, wie sie als Maximalwert bei der ersten Frequenz auftrat, wenn eine bestimmte Funkenlänge und bestimmte Koppelung eingestellt war. Mit einem Thermoelement wurde gleichzeitig der zugehörige Stromeffekt in A gemessen.

So ergab sich z. B., daß bei einer Funkenlänge von 1,2 mm, engster Koppelung und 20 Ohm Widerstand in Kreis A die Anfangsamplitude des durch Frequenz I erzeugten Feldes ebenso groß war, wie das von einem Gleichstrom von 3 Amp. in der Hilfsspule erzeugte Feld. (Mit der Braunschen Röhre wird natürlich direkt nur das Feld außerhalb der Spulen beobachtet; da diese aber nahezu gleiche Größe und Lage haben, so ist der Schluß auf das Feld im Innern der Spulen gerechtfertigt.)

Nun wurde am Magnetometer einerseits die durch Gleichstrom verschiedener Stärke erzeugte remanente Magnetisierung, andererseits die in unsymmetrischen Wechselfeldern von verschiedener Maximalamplitude erzeugte gemessen.

Für Gleichstrom ergab sich z. B.:

Amp.	Remanente Magn.
1	1
1,5	3,5
2	8,5
3	35,5

Durch entsprechende Einregulierung der Koppelung unter Beobachtung des Thermoelements wurde nun die Anfangs-

amplitude der ersten Frequenz auf einen solchen Wert gebracht, daß sie die gleiche Feldstärke erzeugte wie ein Gleichstrom von 1,5 Amp. in der Hilfsspule.

Die Anfangsamplitude der zweiten Frequenz war etwa $\frac{1}{20}$ der ersten. Dann ergab sich als maximal-remanente Magnetisierung 7,0, während der höchste auftretende Feldwert als konstantes Feld nur etwa 4 geliefert hätte.

Wurde die Anfangsamplitude der zweiten Frequenz gleich $\frac{1}{10}$ der ersten gemacht, so ergab sich 13,5.

Diese Resultate gelten für Stahlband. Bei verschiedenen Versuchen ergaben sich etwas verschiedene numerische Werte; die Messungen sind nicht gerade sehr genau; außerdem ist das Magnetfeld im Innern der Spule vielleicht etwas inhomogen.

Im großen ganzen ergibt sich aber immer das Resultat, daß die Magnetisierung im ein wenig unsymmetrisch gemachten oszillierenden Feld von der gleichen Größenordnung oder eher größer sein kann, als sie durch ein konstantes Feld von einer Stärke gleich dem Maximalwert der Feldstärke hervorgebracht wird.¹⁾

Wenn man daher versucht, mit konstanten, bzw. ganz langsam veränderlichen Magnetfeldern den durch die Schwingungen gegebenen Verlauf des Feldes nachzuahmen, so kommt man zu remanenten Magnetisierungen, die sehr klein sind im Vergleich zu denen beim hochfrequenten Feld, wie das ja auch nach § 1 zu erwarten ist.

Diese Versuche zeigen also, daß die hochfrequente Magnetisierung sich von der statischen wesentlich unterscheiden muß.

Bei den verwandten Eisenproben schienen die hochfrequenten Felder von relativ kleinerer Wirkung als bei Stahl zu sein.

1) Genauer hängt die Größe der remanenten Magnetisierung natürlich von der der „Unsymmetrie“ ab.

Übrigens kann man Unsymmetrien des oszillierenden Magnetfeldes, von fast der gleichen Art, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, auch in der Weise herstellen, daß man der gedämpften Schwingung ein schwaches konstantes Feld überlagert. Auch dann zeigen die Beobachtungen, auf die ich im vorliegenden Zusammenhang nicht weiter eingehen will, daß remanente Magnetisierungen von gleicher Größenordnung wie oben erzeugt werden. Dieselben sind also unter Umständen viel größer als die durch das konstante Magnetfeld allein erzeugte. Auf dieser Tatsache wird wohl auch zum großen Teil die Wirksamkeit des Marconidetektors beruhen.

§ 12. Zweite Versuchsanordnung.

Bei der bisher verwandten Anordnung haben die Schwingungen der beiden Frequenzen sofort nach dem Einsetzen maximale Amplituden. Zur Kontrolle, ob nicht dadurch ein bestimmender Einfluß auf die beobachteten Erscheinungen ausgeübt wird, und ferner zur Elimination etwaiger anomaler Eigenschaften des Funkens habe ich noch eine zweite Anordnung benutzt, bei der die Schwingungen der beiden Frequenzen, die zur Magnetisierung dienen, in funkenlosen Kreisen erzeugt werden.

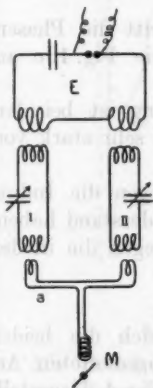


Fig. 12.

Diese Anordnung ist in Fig. 12 dargestellt.

Ein Kreis E von bestimmter Frequenz wird durch Funken erregt; mit ihm sind die beiden Kreise I und II lose gekoppelt, und diese induzieren ihrerseits auf den aperiodischen Kreis A, der die Magnetisierungsspule M enthält.

Wir wollen nun die Phasenbeziehungen der beiden Ströme verschiedener Frequenz in A näher betrachten.

Dazu wollen wir annehmen, daß II immer nahe die doppelte Frequenz von I hat und daß I selbst entweder in Resonanz mit E oder nur um relativ kleine Beträge gegen E verstimmt ist.

Wenn Kreis I mit E in Resonanz ist, so ist der Strom in ihm bekanntlich um 90° phasenverschoben gegen den in E , also gleichphasig mit der von E in I induzierten EMK. Diese Beziehung ist in Fig. 13a schematisch angedeutet. (Die punktierte Kurve soll die EMK. vorstellen, die ausgezogene den Strom.)

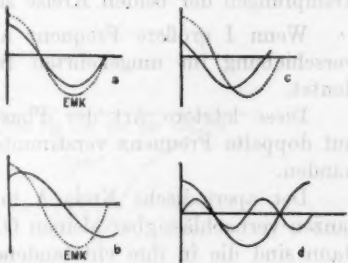


Fig. 13.

Wenn der Kreis kleinere Frequenz als E hat, so entstehen in ihm eigentlich zwei Schwingungen, erzwungene und Eigenschwingung. Von der erzwungenen wollen wir hier absehen, was namentlich auch dann erlaubt sein wird, wenn E gegen I stark gedämpft ist, wie es bei den Versuchen der Fall war. (Die gleichen Betrachtungen gelten für Kreis II.) Die Phase des in I entstehenden Stromes ist bei dieser Verstimmung zu niedrigerer Frequenz in dem in Fig. 13b angedeuteten Sinne gegen die EMK. verschoben; und zwar ist die Phasenverschiebung bei gegebener Verstimmung um so größer, je kleiner die Dämpfungen der beiden Kreise sind.

Wenn I größere Frequenz als E hat, tritt die Phasenverschiebung im umgekehrten Sinne ein, wie Fig. 13c andeutet.

Diese letztere Art der Phasenverschiebung ist bei dem auf doppelte Frequenz verstimmten Kreise II sehr stark vorhanden.

Der aperiodische Kreis A möge einen gegen die Induktanzen vernachlässigbar kleinen Ohmschen Widerstand haben; dann sind die in ihm entstandenen Ströme gegen die in den Kreisen um gerade 180° phasenverschoben.

Danach gilt also folgendes:

Wenn I auf E abgestimmt ist, setzen sich die beiden Schwingungen in A nach der in Fig. 13d angedeuteten Art zusammen: also in der Art, wie es früher in Fig. 4 dargestellt war. Wenn die Frequenz II dann um relativ kleine Beträge geändert wird, sind die Kurven Fig. 3b für die Magnetisierung zu erwarten.

Wenn dagegen Kreis I auf eine höhere oder tiefere Frequenz als E abgestimmt ist, werden die Phasenbeziehungen der beiden Frequenzen in A von der in Fig. 2 dargestellten Art und für die Magnetisierung sind die Kurven Fig. 3a zu erwarten. Bei Verstimmungen von I nach höherer Frequenz liegt das Maximum derselben nach einer Seite, bei der entgegengesetzten Verstimmung nach der anderen.

Der Versuch wurde ausgeführt mit Kreisen von der Frequenz 10^4 .

Die Kapazitäten in den Kreisen I und II waren Drehkondensatoren. I war auf E abgestimmt bei einer Einstellung seines Kondensators auf 110° .

Wurde bei dieser Einstellung der Kondensator von II in dem um die doppelte Frequenz liegenden Intervall verdreht, so ergab sich die in Fig. 14 mit 110 bezeichnete Kurve. (Als Abszissen sind die Kondensatoreinstellungen von II aufgetragen.)

Wurde dagegen der Kondensator von I auf 80° und 160° eingestellt, so ergaben sich die in Fig. 14 entsprechend bezeichneten Kurven. Also ganz wie es nach dem Früheren zu erwarten war.

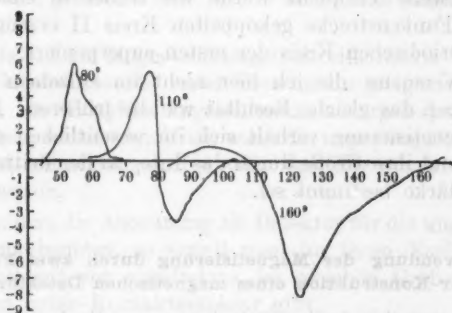


Fig. 14.

§ 13. Dritte Versuchsanordnung.

Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der gegenseitigen Phase der beiden superponierten Schwingungen wurde noch in einer dritten Anordnung untersucht (Fig. 15), bei der die Phase der einen Schwingung in direkterer Weise als bisher variabel gemacht war.

Mit dem Kondensatorkreis I war ein auf ihn abgestimmter Hilfskreis H lose gekoppelt.

Die in den beiden Kreisen entstehenden Ströme sind dann um 90° phasenverschoben. Sie fließen durch die beiden zueinander senkrecht stehenden Flachspulen der Vorrichtung V, in deren Mitte eine Art hochfrequentes Drehfeld entsteht.

(Die Intensität der beiden Ströme, bzw. die Windungszahlen der betr. Spulen waren so abgepaßt, daß ein möglichst

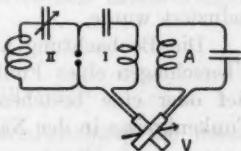


Fig. 15.

reines Drehfeld entstand; exakt läßt sich das nicht bewerkstelligen, da die eine Komponente mit großer Amplitude, die andere mit kleiner einsetzt.)

In einer Flachspule, deren Stellung (in der Fig. 15 durch einen Pfeil in V angedeutet) gegen die das Drehfeld erzeugenden Spulen variabel ist, wird eine EMK. gleicher Frequenz erzeugt, deren Phase von der Einstellung der induzierten Spule abhängig ist.

Die zweite Frequenz wurde wie früher in einem mit I über die Funkenstrecke gekoppelten Kreis II erzeugt und in einem aperiodischen Kreis der ersten superponiert.

Die Versuche die ich hier nicht im einzelnen anführen will, ergaben das gleiche Resultat wie die früheren. Die remanente Magnetisierung verhält sich im wesentlichen so, als ob ihr Sinn und ihre Größe durch das Integral der dritten Potenz der Feldstärke bestimmt sei.

§ 14. Anwendung der Magnetisierung durch zwei Frequenzen zur Konstruktion eines magnetischen Detektors.

Wird von den beiden Schwingungen die bei unseren Anordnungen durch die Magnetisierungsspule gehen, die eine ungedämpft (und von relativ kleiner Amplitude) gewählt, so treten ganz ähnliche Magnetisierungserscheinungen auf, wie wir sie oben beschrieben haben.

Es wurde dazu die ungedämpfte Frequenz durch einen Poulsenbogen erzeugt. Sie induzierte dauernd auf einen aperiodischen Kreis, der die Magnetisierungsspule enthielt, und auf den außerdem durch einen mit Funken erregten zweiten Kreis induziert wurde.

Die Beobachtung am Magnetometer zeigte nun, daß das Überschlagen eines Funkens nur dann Magnetisierung hervorrief oder eine bestehende änderte, wenn die Frequenz des Funkenkreises in der Nähe des doppelten oder halben Wertes¹⁾

1) Streng gilt das, wie auch nach dem Früheren zu erwarten, nur solange die Anfangsamplitude der überlagerten Schwingung nicht eine bestimmte Größe überschreitet. Wird dieselbe größer gemacht, so treten auch bei anderen Frequenzverhältnissen Magnetisierungen auf. Bei der praktischen Anwendung des Detektors wird es natürlich unter Umständen zweckdienlich sein, den letzteren Fall zu realisieren.

derjenigen der ungedämpften Schwingung lag und daß wenn eines dieser Frequenzverhältnisse eingestellt wurde, im allgemeinen die durch einen Funken erzeugte Magnetisierung beim nächsten GröÙe und Richtung änderte.

Nach dem Obigen erklärt sich das ungezwungen daraus, daß die Phase, in der die gedämpfte Schwingung auf die ungedämpfte trifft, jedesmal, den Zufallsgesetzen unterworfen, variiert und daß dann, wie nach den Fig. 3 ohne weiteres klar, jedesmal eine andere remanente Magnetisierung erzeugt wird.

Wurde auf die Magnetisierungsspule eine zweite Wickelung aufgebracht und dieselbe unter Vorschalten geeigneter Drosselspulen an ein Telephon angeschlossen, so ergab jeder Funke ein Knacken, welches ausblieb, wenn die ungedämpften Schwingungen unterbrochen wurden oder das Eisen aus der Spule entfernt wurde.

Wenn man die Anordnung als Detektor für die ungedämpfte Schwingung benutzt, so erzielt man für ihren Nachweis eine Empfindlichkeit von mindestens der gleichen Größenordnung, wie sie ein guter Kontaktdetektor gibt.

Zum Nachweis gedämpfter Wellen läßt sich die Vorrichtung dann verwenden, wenn man dauernd genügend starke ungedämpfte bzw. schnell aufeinanderfolgende, schwach gedämpfte Wellen überlagert.

§ 15.

Zum Schluß seien noch einige Methoden und Messungsreihen angeführt, bei denen die beschriebenen Erscheinungen zu Meßzwecken verwandt werden.

1. Messung von Frequenzen.

Die Art, wie bei geeigneter Phasenbeziehung die remanente Magnetisierung sich mit der Änderung des Frequenzverhältnisses der beiden Schwingungen ändert (vgl. Figg. 8 u. 11), läßt erkennen, daß ihre Beobachtung eine genaue Abstimmung des einen Kreises ermöglicht.

Die durch die Kurve gegebene Abstimmung des einen Kreises auf doppelte oder halbe Frequenz eines anderen ist

allerdings nicht von der Schärfe, die das Aussehen der Kurve zuerst vermuten läßt, da derjenige Ausschlag des Magnetometers, der als Nullausschlag zu nehmen ist, nach den Ausführungen von § 3 nicht ganz eindeutig festliegt, sondern von der Art der vorhergehenden magnetischen Einwirkungen abhängt. Damit wird auch die dem Schnittpunkt der Kurve mit der Abszissenachse entsprechende Frequenz etwas unsicher.

Immerhin sind die Abweichungen, welche ich bei nicht zu großen Feldstärken und Dämpfungen beobachtet habe, nicht sehr beträchtlich. Die Abstimmung ist etwa von gleicher Genauigkeit, wie sie durch Aufnahme der Resonanzkurve mit Hilfe eines Hitzdrahtwattmeters erzielt wird.

Wesentlich günstiger für die magnetische Beobachtung liegt die Sache dann, wenn es sich darum handelt, kleine Variationen der einen Frequenz festzustellen, bzw. wenn mit Hilfe einer Nullmethode festgestellt werden soll, ob Veränderungen der einen Frequenz kompensiert sind; da es dann auf die Bestimmung des Nullausschlages nicht ankommt.

Die Einstellgenauigkeit, die sich dabei erzielen läßt, hängt wesentlich von dem Winkel ab, unter dem die Kurve die Abszissenachse schneidet, und dieser läßt sich sehr groß machen, wenn das Magnetometer durch Astasieren empfindlich eingestellt wird und die Magnetisierungsspule nahe herangebracht wird.

Mit den ganz einfachen Hilfsmitteln, mit denen ich die früheren Messungen gemacht habe, erhielt ich so ohne jede Schwierigkeit eine sonst nicht leicht zu erzielende Meßgenauigkeit.

In einer Anordnung nach Fig. 5 ergaben sich z. B. bei kleinen Kapazitätsänderungen in II die folgenden Ausschlagsänderungen:

Kapazitäts- änderung	Magnetometer- einstellung	Diff.
0	17	
$1 \cdot \frac{1}{750}$	27,6	10,6
$2 \cdot \frac{1}{750}$		22,4
$3 \cdot \frac{1}{750}$	40,0	
$4 \cdot \frac{1}{750}$	52,3	12,3

Die Ablesungen am Magnetometer variierten bei verschiedenen Einstellungen derselben Kapazität kaum um einen Skalenteil, falls dafür Sorge getragen wurde, daß keine Funken bei größeren Verstimmungen übersprangen. Man kann also eine ganz sichere Einstellung der Kapazität auf $\frac{1}{10}$ vornehmen, und das Ganze macht durchaus den Eindruck, daß man mit der Genauigkeit sehr viel weiter gehen kann. Die kleinen Abweichungen sind kaum der Methode als solcher zuzuschreiben, da für Kreise, deren Frequenz auf weniger als 10^{-4} konstant sein soll, besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen sein müssen, was hier nicht der Fall war.

2. Messung von Widerständen bei Hochfrequenz.

Wie in § 8 behandelt, führt das Einschalten von Widerständen in den aperiodischen Kreis eine Phasenverschiebung der beiden Ströme von verschiedener Frequenz herbei.

Es bewirkt also die Änderung des Widerstandes in diesem Kreis eine Änderung der Magnetisierung; und diese wird bei empfindlicher Einstellung des Magnetometers und geeigneter Wahl der Selbstinduktion des aperiodischen Kreises so groß, daß man eine beträchtliche Genauigkeit in der Messung von Widerständen oder Widerstandsänderungen erzielen kann. Außerdem läßt sich die Wirkung einer Widerstandsvermehrung durch eingefügte Selbstinduktion kompensieren, so daß ein Vergleich von Widerstand und Selbstinduktion ermöglicht ist.

Als Beispiel mögen einige Zahlen angeführt sein, die mit der ersten, oben beschriebenen Anordnung gewonnen wurden.

Widerstand im aperiod. Kreis	Magnetometer- ausschlag	Diff.
0,0	13,2	5,3
0,1	18,5	5,2
0,2	23,7	7,3
0,3	31,0	5,0
0,4	36,0	

und (mit veränderter Einstellung):

Widerstand im period. Kreis	Magnetometer- ausschlag	Diff.
1,0	28,5	
1,1	32,0	3,5
1,2	34,7	2,7
1,3	37,8	3,1
1,4	41,7	3,9
1,5	—	6,1
1,6	47,8	

Auch hier müssen natürlich zur Erzielung einer größeren Genauigkeit vor allem die Kreise so gebaut werden, daß ihre Frequenz ganz konstant bleibt.

Straßburg i. Els., Physik. Institut,

1. März 1914.

(Eingegangen 9. März 1914.)

**2. Zur Theorie des Becquereleffektes. I.
Lichtelektrische Untersuchungen an oxydierten
Kupferelektroden;**

von A. Goldmann und J. Brodsky.

Einleitung.

1. Seit der Entdeckung Lenards, daß der Hallwachs-effekt in Abtrennung von negativen Elektronen aus bestrahlten Metallatomen besteht, lag es nahe zu vermuten, daß auch die anderen Formen der Lichteinwirkung auf die Materie auf dieselbe Grunderscheinung zurückzuführen sind, daß, wie Lenard in seiner Nobelpredigt sagt¹⁾: „dieselbe Wirkung des Lichtes, Kathodenstrahlen zu erzeugen, Atome zu zerschütteln, Quanten aus ihnen in Freiheit setzend, auch bei der Phosphoreszenzerregung durch Licht und wohl auch bei der Fluoreszenzerregung, vielleicht auch bei allen photochemischen Wirkungen im Spiele ist.“

Es ist bis jetzt nicht gelungen, einen primären lichtelektrischen Vorgang bei photochemischen Prozessen direkt nachzuweisen. Lenard und Ramsauer²⁾ finden, daß das ultraviolette Licht bestimmter Wellenlänge zwar eine starke Ozonbildung in reinem Sauerstoff bewirkt, es treten aber dabei keine freien Elektronen auf; und dasselbe gilt nach Versuchen von Ludlam³⁾ bezüglich der Wirkung des Lichtes auf Chlor, welche dessen Verbindung mit Wasserstoff herbeiführt. Sie schließen daraus, daß die chemische Wirkung des Lichtes in einer Spaltung der Moleküle in ihre neutralen Atome ohne Freiwerden von Elektronen besteht. Volmer⁴⁾ findet, daß die auf Anthrazen polymerisierend wirkenden Strahlen noch keinen

1) P. Lenard, Über Kathodenstrahlen, p. 80. Leipzig, J. A. Barth, 1906; vgl. auch J. Joly, Nature 72. p. 309. 1905.

2) P. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelb. Ber. Nr. 16 u. 24. 1911.

3) E. B. Ludlam, Phil. Mag. (6) 23. p. 757. 1912.

4) M. Volmer, Ann. d. Phys. 40. p. 775. 1913.

Hallwachseffekt liefern und bestreitet deshalb, daß eine Elektronenabspaltung als primärer Vorgang bei der Dianthrazenbildung in Frage käme. Eine endgültige Entscheidung ist in dieser Frage wohl noch nicht erreicht worden. Nach den Versuchen Ludlams¹⁾ steigern die geringsten Spuren von Wasser die Ionisation des Gases in enormer Weise; bekanntlich sind Wasserspuren auch bei photochemischen Reaktionen unentbehrlich.²⁾

Da ein direkter Weg bis jetzt zu negativen Ergebnissen führt, erscheint es zweckmäßig, falls man die einfache Hypothese nicht gleich fallen lassen will, zu versuchen, auf einem indirekten Wege, nämlich aus Erscheinungen, bei welchen photochemische Umwandlungen mit elektrischen Vorgängen gekoppelt sind, Rückschlüsse auf den primären photochemischen Vorgang zu ziehen. Falls dieser ein lichtelektrischer ist, müssen sich aus einer solchen Untersuchung auch die Bedingungen ergeben, unter welchen der primäre Vorgang direkt nachweisbar wird.

Zu solchen lichtelektrisch-chemischen Vorgängen gehören zunächst die Widerstandsänderungen von Selen und Silberhaloiden bei Belichtung. Nach Versuchen von Scholl³⁾ übersteigt die Beweglichkeit der Elektrizitätsträger im belichteten feuchten Jodsilber um mehr als ums Fünffache die Beweglichkeit der schnellsten H-Ionen, und es erscheint demnach sehr wahrscheinlich, daß die Lichtionen freie Elektronen sind. Auch die Leitung im belichteten Selen wird nach Versuchen von Pfund⁴⁾, Ries⁵⁾, Kämpf⁶⁾ auf eine mit Elektronenabtrennung verbundene Ionisation zurückgeführt, während derselbe Vorgang in Arbeiten von Berndt⁷⁾ und Marc⁸⁾ als eine chemische Umwandlung einer schlecht leitenden Selenmodifikation in eine besser leitende aufgefaßt wurde.

1) E. B. Ludlam, l. c.

2) Vgl. z. B. A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochemie 13. p. 545. 1907.

3) H. Scholl, Ann. d. Phys. 16. p. 193—237 u. 417—463. 1905.

4) A. H. Pfund, Phys. Zeitschr. 10. p. 340—346. 1909.

5) Chr. Ries, Phys. Zeitschr. 12. p. 480—490 u. 522—533. 1911.

6) F. Kämpf, Phys. Zeitschr. 13. p. 689. 1912.

7) G. Berndt, Phys. Zeitschr. 5. p. 121—124. 1904.

8) R. Marc, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selen. Hamburg, L. Völl, 1907.

Besonderes Interesse erweckt in dieser Hinsicht der schon seit dem Jahre 1839 bekannte Becquereleffekt.¹⁾ So bezeichnet man die bei Belichtung auftretende Potentialänderung einer Metallelektrode in einem Elektrolyten, wobei entweder die Elektrode mit einer dünnen, festen, lichtempfindlichen Schicht bedeckt ist oder der Elektrolyt eine lichtempfindliche Substanz enthält.²⁾

Man hat öfters versucht, aus elektrischen Messungen das Wesen und die Gesetzmäßigkeiten des photochemischen Prozesses zu erkennen. Von den älteren Arbeiten war die Untersuchung Luggins³⁾ am erfolgreichsten. Man glaubte dabei, aus der Messung der Potentialänderung im Lichte das photochemische Gleichgewicht ermitteln zu können, und auf diesem Wege hofften Wildermann⁴⁾ und Baur⁵⁾ zu Gesetzen der photochemischen Statik zu gelangen. Dieser chemische Standpunkt in der Theorie des Becquereleffektes wird in der nächstfolgenden Abhandlung diskutiert.

Ein anderer Standpunkt hat sich bei einer lichtelektrischen Untersuchung an Farbstofflösungen⁶⁾ ergeben. Es zeigte sich, daß zwischen dem Becquereleffekt und dem Hallwachs-Lenard-effekt eine weitgehende Analogie besteht, und es gelang von diesem Gesichtspunkte, den Mechanismus der Potentialänderung im Lichte aufzuklären. Da die Ergebnisse dieser Untersuchung den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bilden, seien sie hier kurz zusammengefaßt.

Die Potentialänderung im Lichte wird rein phänomeno-

1) E. Becquerel, C. R. 9. p. 561. 1839.

2) Die Literaturzusammenstellung vgl. Chr. Ries, Das Licht in seinen elektrischen u. magnetischen Wirkungen. Leipzig, J. A. Barth, 1909.

3) H. Luggin, Zeitschr. f. phys. Chem. 23. p. 577. 1897; Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar. 23. Afd. 1, Nr. 6, 1898 und 25. Afd. 1, Nr. 1, 1899. Diese Abhandlungen werden als „Luggin I, II, III“ zitiert.

4) M. Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. 42. p. 318—335. 1903; 52. p. 209—223. 1905; 59. p. 553—580 u. p. 703—755. 1906; 60. p. 70—86. 1907.

5) E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. 63. p. 683. 1908; 72. p. 323. 1910; 77. p. 58. 1911.

6) A. Goldmann, Ann. d. Phys. 27. p. 528. 1908.

logisch als eine Aufladung bezeichnet. Sie entsteht dadurch, daß der Elektrode überschüssige Lösungen eines Vorzeichens abgegeben werden, während die entsprechenden Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens in die angrenzende Lösung austreten.

In dem Maße als das Potential der Elektrode steigt, nimmt die Depolarisation (Verluste von Ladungen) durch die umgebende Lösung zu, so daß der Vorgang einem stationären Gleichgewichte zwischen der Aufladungsgeschwindigkeit im Lichte und der spontanen Depolarisation zustrebt. Die Depolarisation wirkt beim Abdunkeln weiter fort und bringt die Elektrode allmählich zu ihrem ursprünglichen Potential zurück. Aus dem Abfall des Potentials im Dunklen läßt sich die Depolarisationsgeschwindigkeit ermitteln. Durch Superposition der beobachteten Aufladungsgeschwindigkeit und der Depolarisation wurde die wahre Aufladungsgeschwindigkeit im Lichte erhalten, und es ergab sich die wichtige Tatsache, daß der Lichteffect bei zunehmendem Elektrodenpotential linear abnahm, um bei einem anscheinend von der Lichtstärke unabhängigen Grenzpotalential Null zu werden. Der Proportionalitätsfaktor, der bestimmt, welcher Bruchteil der im Lichte gebildeten negativen Ladungen in die Lösung übergeht (bzw. welcher Bruchteil der positiven Ladungen die Elektrode auflädt), hängt somit von dem Potential der Elektrode ab. Darauf stützt sich folgende Vorstellung über den lichtelektrischen Vorgang an der Elektrode.

Der Lichtvorgang soll in einer Abtrennung von Elektronen bestehen, welche eine gewisse Anfangsgeschwindigkeit erhalten und dadurch imstande sind, eine gewisse Schichtdicke der Lösung zu passieren. In der an die Elektrode angrenzenden lichtempfindlichen Schicht entsteht dann ein Überschuß an positiven Ladungen, die an die Elektrode abgegeben werden und ihr Potential steigern. In dieser Grenzschicht besteht in der Regel wegen des Potentialsprunges zwischen der Elektrode und der Lösung ein starkes elektrisches Feld, durch welches die weggehenden Elektronen in desto stärkerem Maße zurückgehalten werden, je höher das Potential der Elektrode gegen die Lösung ist.

Der Becquereffect wird somit als eine Art Hallwachsenardeffect aufgefaßt.

Besonders einfach sollen sich die Verhältnisse gestalten im Falle einer Becquerelelektrode mit einer äußerst dünnen, lichtempfindlichen Schicht in einer nicht empfindlichen Lösung. Falls die metallische Lösung sich noch in die empfindliche Schicht erstreckt, was wenigstens bei Bestrahlung sehr wahrscheinlich ist, da muß die Helmholtzsche Doppelschicht in die Grenze zwischen der Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht und der angrenzenden Flüssigkeitsschicht fallen. Die erstere übernimmt die Rolle der lichtempfindlichen Kathode in der üblichen Anordnung des Hallwachs-Lenardeffektes, die letztere die der gegenüberstehenden Anode. Die Natur der angrenzenden Lösungsschicht soll demnach für den lichtelektrischen Effekt gleichgültig sein und dieser soll nur von der Beschaffenheit der lichtempfindlichen Schicht, der Qualität und Quantität der Strahlung und dann von der Potentialdifferenz in der Grenzschicht abhängen.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben schienen mit dieser Theorie des Becquereleffektes kaum verträglich zu sein. So fand Rigollot¹⁾ bei seinen ausführlichen Messungen an oxydierten Kupferelektroden, daß die Potentialänderung im Lichte je nach der Salzlösung verschieden ausfällt: In 1proz. KJ-Lösung ist sie fast achtmal so groß als in 1proz. NaNO_3 -Lösung. Ganz auffallend ist das Verhalten dieser Elektroden bei Änderung der Konzentration der Lösung. In K_2SO_4 -Lösung steigt die Empfindlichkeit beim Übergang von einer 0,5proz. zu einer 10proz. Lösung von 32 auf 107; bei NaJ fällt sie von 122 auf 26. Schließlich weist die Potentialänderung im Lichte einen außerordentlich starken negativen Temperaturkoeffizienten auf; es fällt nämlich der Effekt beim Übergang von $+19^\circ \text{C.}$ auf $+41^\circ \text{C.}$ in K_2SO_4 -Lösung von 14 auf 3; in MgSO_4 -Lösung von 21 auf 3 und nur bei NaCl-Lösung ist der Temperaturkoeffizient relativ gering (Abnahme von 71 auf 45). Eine Erklärung dieser verwinkelten Verhältnisse ist bis jetzt nicht gegeben worden.

Diese Erscheinungen aufzuklären, an ihnen die Brauchbarkeit der oben dargelegten Theorie des Becquereleffektes

1) H. Rigollot, *Recherches experimentales sur quelques Actinomètres électrochimiques. Annales de l'Université de Lyon* 29. Mai 1897.

zu prüfen und weitere Stützpunkte für die Verwandtschaft zwischen dem Becquerel- und dem Hallwachs-Lenardeffekt zu gewinnen, wurde zur Aufgabe der vorliegenden Untersuchung gemacht.

2. Nach einigen Vorversuchen zeigte es sich, daß die sonst üblichen Messungen der Potentialverschiebung im Lichte zur Lösung der gestellten Frage ungeeignet sind. Die Potentialverschiebung wird durch ein stationäres Gleichgewicht zwischen der Aufladungsgeschwindigkeit des Lichtvorganges und der Depolarisationsgeschwindigkeit begrenzt. Die Aufladungsgeschwindigkeit hängt sehr stark vom Potential der Elektrode gegen die Lösung ab; dieses liegt für die nach dem Verfahren von Rigolot hergestellten Elektroden in einer $\frac{1}{6}$ -norm. NaJ-Lösung um ca. 0,3 Volt tiefer als in einer $\frac{1}{6}$ -norm. NaNO_3 -Lösung; bei einem niedrigeren Potential nimmt aber in jeder Lösung (vgl. darüber weiter unten) die Aufladungsgeschwindigkeit leicht um ein Vielfaches zu. Die Depolarisation wirkt in verschiedenen Lösungen auch verschieden stark. Die Messung der resultierenden Gleichgewichtswerte kann begreiflicherweise zu keinen durchsichtigen Resultaten führen, solange die beiden Parameter nicht einzeln näher untersucht sind. Es schien deshalb *notwendig, die Aufladungsgeschwindigkeit der belichteten Elektrode in ihrer Abhängigkeit vom Elektrodenpotential sowie von anderen Parametern wie Art und Konzentration des Elektrolyten, Lichtstärke, Temperatur, zu ermitteln.*

Da die Aufladungsgeschwindigkeit mit dem Elektrodenpotential variiert, mußte dieses auch während der Bestrahlung konstant gehalten werden. Als Untersuchungsmethode kam deshalb nur das zuerst von Luggin¹⁾ verwendete Kompensationsverfahren in Betracht.

Die lichtempfindliche Elektrode wird mittels eines ihr zugeführten polarisierenden Stromes (Stromstärke i) auf dem gewünschten Potential V gegen die Lösung gehalten; im Lichte würde die Elektrode ihr Potential steigern; wir wirken dem entgegen durch Änderung des polarisierenden Stromes um einen Betrag Δi bis die Elektrode wieder auf das Potential V gebracht wird. Durch die Stromstärke Δi werden der Elektrode

1) H. Luggin, l. c.

offenbar ebensoviele negative Ladungen zugeführt (bzw. positive weggeführt), wie durch den Lichtvorgang positive. Es wird also durch Δi die Aufladungsgeschwindigkeit im Lichte gemessen.

Den typischen Verlauf von $(V, \Delta i)$ -Kurven, die wir im folgenden „lichtelektrische Charakteristiken“ der Elektrode nennen wollen, ersieht man aus der Fig. 4 (Kurve I). Bei abnehmendem Elektrodenpotential nimmt Δi annähernd linear zu; in der Nähe des Nullwertes des Elektrodenpotentials biegt die Kurve scharf um, und bei negativen Werten des Elektrodenpotentials bleibt Δi annähernd konstant, erreicht sozusagen einen Sättigungswert.

Es ist klar, daß ein solcher Verlauf der lichtelektrischen Charakteristik sehr zugunsten einer elektronischen Auffassung des Becquereleffektes spricht: Das verzögernde Feld in der Nähe der Elektrode scheint die Elektronen aufzuhalten; ohne dieses oder bei einem beschleunigenden Feld verlassen alle abgetrennten Elektroden die Elektrodenoberfläche. Die lichtelektrische Charakteristik erinnert in auffallender Weise an die bekannte Lenardsche Geschwindigkeits-Verteilungskurve für den Hallwachs-Lenardeffekt.

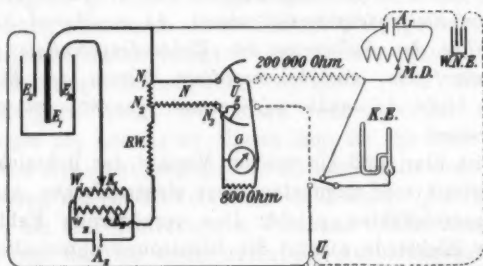
Versuchsanordnung.

3. Nach manchen Vorversuchen ergab sich die in der Fig. 1 schematisch dargestellte Anordnung. Sie gestattet alle in Betracht kommenden Messungen des Becquereleffektes auszuführen.

a) Messungen bei konstantem Elektrodenpotential (lichtelektrische Charakteristik). Die Potentialdifferenz zwischen der empfindlichen Elektrode E_I und der Vergleichselektrode E_{II} (Kalomel-Normalelektrode) wird unter Verwendung des Kapillarelektrometers K.E. als Nullinstruments durch Kompensation an dem von einem Akkumulator A , gespeisten Meßdraht MD in üblicher Weise gemessen. Der Reduktionsfaktor für die Ablesung am Meßdraht wurde mit dem Weston-Normalelement W.N.E. bestimmt, welches an Stelle von $E_I - E_{II}$ mittels Umschalters U , eingeschaltet wurde.

Um die Elektrode E_I auf das gewünschte Potential zu polarisieren, wird von dem Akkumulator A_{II} mittels längs der

Widerstände W_I und W_{II} verschiebbarer Kontakte K_I und K_{II} eine passende Spannung abgezweigt; der polarisierende Strom tritt durch die Hilfelektrode E_{III} in die Zelle ein und fließt von E_{II} durch den Galvanometernebenschuß N und einen Ballastwiderstand B.W. nach K_{II} zurück. Das Galvanometer G ist mittels Umschalters U_{II} an den Nebenschluß N angeschlossen.



- | | |
|--|--|
| E_I = lichtempfindliche Elektrode | A_I ; A_{II} = Akkumulatoren |
| E_{II} = Kalomel-Normalelektrode | W_I ; W_{II} = Schieberwiderstände |
| E_{III} = Hilfelektrode | K_I ; K_{II} = Abzweigkontakte |
| N (N_1 , N_2 , N_3) = Galvanometernebenschuß | $K.E.$ = Kapillarelektrometer |
| $B.W.$ = Ballastwiderstand | $W.N.E.$ = Westonnormalelement |
| G = Galvanometer | $M.D.$ = Meßdraht |
| | U_I und U_{II} = Umschalter |

Fig. 1.

b) Messungen der Potentialänderung im Lichte einer nicht polarisierten Elektrode. Der Stromkreis $E_I - E_{III}$ wird unterbrochen. Das Potential der Elektrode und seine Änderung während der Bestrahlung werden wie oben nach dem Kompensationsverfahren gemessen. Zur Messung der zeitlichen Änderung des Potentials im Lichte und nach der Abdunkelung (Aufladungs- bzw. Entladungskurve) wird durch Umlegen von U_{II} das Galvanometer an Stelle des Kapillarelektrometers in den Kompensationsstromkreis eingeschaltet und erhält dabei einen Vorschaltwiderstand von 200000 Ohm. Der Wert eines Teilstreiches des Galvanometerausschlages in Volt wird bestimmt, indem man eine bekannte Potentialdifferenz am Meßdraht zuschaltet und den entsprechenden Galvanometerausschlag mißt.

c) Messungen der Potentialänderung bei Bestrahlung einer polarisierten Elektrode bei konstant gehaltenem polarisierenden Strom (vgl. § 22). Die Anordnung gestaltet sich wie unter a); nur wird die entstehende Potentialänderung wie bei b) nach dem Kompensationsverfahren gemessen.

Im einzelnen sei folgendes angegeben:

Das Galvanometer ist ein Drehspuleninstrument von Keiser & Schmidt mit 200 Ohm Spulenwiderstand; es wurde mittels eines Nebenschlusses von 800 Ohm aperiodisch gedämpft. Es wurde mit objektiver Ablesung gearbeitet. 1 mm Ausschlag entsprach $2,5 \cdot 10^{-9}$ Amp.

Der Nebenschluß N von Siemens & Halske hat 30000 Ohm Widerstand zwischen N_1 und N_3 ; davon kann $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$ und $\frac{1}{10000}$ in den Hauptstromkreis zwischen N_1 und N_2 gelegt werden; es waren außerdem mittels eines hinzugefügten Widerstandes von 100 Ohm (auf der Fig. 1 nicht bezeichnet) Verhältnisse von $\frac{1}{75}$ und $\frac{1}{300}$ herstellbar. In demselben Verhältnis reduzierte sich der Ausschlag des Galvanometers. Bei den meisten Messungen entsprach 1 mm Galvanometeraus-
schlag $2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp. im polarisierenden Stromkreis, und in dieser Einheit werden die Stromstärken im folgenden angegeben.

W_I und W_{II} sind Rheogöttwiderstände von Ruhstrat von 260 bzw. 370 Ohm. Während die feinere Regulierung des polarisierenden Stromes durch Verschiebung von K_1 geschah, wurde die gewünschte Größenordnung der Stromstärke mittels des Ballastwiderstandes B.W. von 0; 900; 9900 Ohm erzielt.

Das Kapillarelektrometer nach Luther¹⁾ hatte eine Empfindlichkeit von 1,75 Skalenteilen Ausschlag pro 1 Millivolt. 0,1 Millivolt Potentialdifferenz war noch leicht festzustellen.

Als Meßdraht wurde eine Präzisionswalzenbrücke nach Kohlrausch von Hartmann & Braun (Frankfurt a. M.) verwendet.

Als Lichtquelle dienten „Osram“-Glühlampen, die von einer sonst unbenutzten Akkumulatorenbatterie von 120 Volt

1) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen. 3. Aufl. p. 397. Leipzig, Engelmann, 1910.

gespeist wurden. Die Klemmspannung der Lampen wurde dauernd mit einem Voltmeter kontrolliert und auf 110 Volt konstant gehalten. Die Beleuchtungsstärken wurden durch Änderung der Entfernung variiert und mit einer Rubensschen Thermosäule kontrolliert. Das Verhältnis der Strahlungsintensitäten zweier benutzter Glühlampen von nominellen 100 und 25 H.K. ergab sich zu 4,13.

4. Die Anordnung von Elektroden E_i , E_{II} und E_{III} ist aus der Fig. 2 ersichtlich. Die lichtempfindliche Elektrode wird in einem aus Glasplatten feuergekitteten (Leyboldschen) Trog T

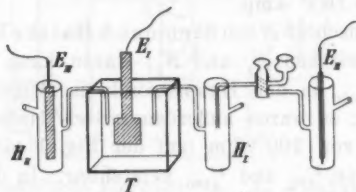


Fig. 2.

von $10 \times 10 \times 1$ ccm Volumen gehalten. Der Trog sowie die beiden mit ihm durch Heber verbundenen Gefäße H_i und H_{II} werden mit der zu prüfenden Salzlösung gefüllt. Das Gefäß H_{II} (Heberlänge 15 cm, Durchmesser 0,4 cm) enthält die Hilfelektrode E_{III} , die aus Kupferstreifen von 20–100 cm Oberfläche besteht. In das Gefäß H_i mündet der kapillare Heber der 1-norm. Kalomel-Normalelektrode E_{II} . Dieser kapillare Heber ist mit einem Dreiweghahn und Spültrichter nach Wilsomore¹⁾ versehen. Wir werden diese Anordnung als Zelle $N 1$ bezeichnen. Oft wurde auch eine etwas modifizierte Anordnung benutzt (Zelle $N 2$). Der Trog wurde durch ein zylindrisches Gefäß von 4,5 cm Durchmesser und 15 cm Höhe ersetzt. In diesem wurde neben der empfindlichen Elektrode ein Reagenzrohr befestigt, welches unten ein kleines mit Wattepfropfen zugestopft Loch hatte und die Hilfelektrode einschloß. Ein Kapillarheber stellte in ähnlicher Weise wie oben die Verbindung mit dem Zwischengefäß H_i und der Normalelektrode her. Diese Anordnung hatte den Vorzug

1) N. T. M. Wilsomore, Zeitschr. f. Elektrochem. 10. p. 685. 1904.

eines geringeren Widerstandes im polarisierenden Stromkreis. Die Hilfelektrode muß in einem getrennten Gefäß untergebracht werden, um die bei einer anodischen Polarisation entstehenden Elektrolysenprodukte von der empfindlichen Elektrode fernzuhalten (vgl. § 14).

Das Potential des Quecksilbers in bezug auf die mit Kalomel gesättigte normale Kaliumchloridlösung in der Vergleichselektrode wurde zu $+0,560$ Volt angenommen.¹⁾ Die Flüssigkeitspotentialdifferenzen blieben unberücksichtigt; sie würden Korrekturen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler ergeben. Es wird also der Nullpunkt des Potentials in die Lösung gelegt und das absolute Potential der empfindlichen Elektrode gegen die Lösung angegeben. Die empfindliche Elektrode hatte in allen folgenden Messungen ein niedrigeres Potential gegen den Elektrolyt als die Kalomelelektrode. Die Bestrahlung ruft eine Steigerung des Potentials hervor; dies ist der positive oder „normale“ Effekt.

Die Elektroden wurden aus einer $0,05$ mm starken Kupferfolie hergestellt. Ein 4 cm breiter, 15 cm langer Streifen wurde mit Alkohol abgerieben, getrocknet und über einem Bunsenbrenner oxydiert; nach der Abkühlung zeigte der oxydierte Teil auf der von der Flamme abgekehrten Seite einen braunen bis dunkelviolettblauen Farbenton. Ein möglichst gleichmäßig oxydiertes Stück von 3×3 qcm Fläche mit einem etwa $0,5$ cm breiten Stiel wurde ausgeschnitten; die hintere Seite sowie der Stiel wurden mit einer Schellackschicht (aus einer alkoholischen Lösung) und dann mit einer Paraffinschicht (Schmelzpunkt ca. $+74^{\circ}$ C.) bedeckt. Zur Versteifung wurde die Elektrode auf einem paraffinierten Zelluloidstreifen mit Paraffin aufgekittet. Die offengebliebene lichtempfindliche Fläche beträgt 9 qcm.

Dieses einfache Verfahren, das mit dem von Rigollot im wesentlichen übereinstimmt, erwies sich sehr zuverlässig und lieferte Elektroden von einer sonst ungewöhnlichen Konstanz der Empfindlichkeit (vgl. § 7). Die einfache Herstellungsart war außerdem von großem praktischen Wert, weil im Laufe

1) Ostwald-Luther, l. c. p. 443; vgl. M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, p. 231. 5. Aufl. Leipzig, O. Leiner, 1911.

der Untersuchungen über 100 Elektroden verbraucht wurden. Bei den weiter unten berücksichtigten endgültigen Messungen wurden etwa 20 Elektroden verwendet.

Die Elektrode war in der Regel an einer Stange befestigt, welche vermittels einer Kurbelschleife von einem Motor mit besonderer Felderregung betrieben wurde. Bei jeder Umdrehung des Motors wurde die Elektrode um 5 mm gehoben und gesenkt. Die Tourenzahl konnte zwischen ca. 100 und 5000 Touren in der Minute variiert werden.

Die Salze wurden bis auf wenige von C. F. A. Kahlbaum-Berlin bezogen. Davon waren Natriumchlorid, Sulfat, Nitrat, Carbonat, Bicarbonat, Calciumchlorid und Zinksulfat die „zur Analyse“ bezeichneten Präparate.

I. Messungen der Heitelekttrischen Charakteristik.

5. Beim Versuch, das Potential einer oxydierten Kupferelektrode in Lösungen von Alkali und Erdalkalichloriden, Bromiden, Sulfaten, Nitraten usw. zu ändern, zeigte es sich, daß das Potential durch kathodische Polarisation leicht um einige Zehntel Volt erniedrigt werden kann, daß dagegen viel größere Stromdichten nötig sind, um es um mehr als 0,1 Volt zu erhöhen. Bei unseren Messungen gingen wir in der Regel vom natürlichen Potential aus und polarisierten dann die Elektrode kathodisch.

Der Strom, den man der Elektrode dauernd zuführen muß, um sie auf einem vom natürlichen abweichenden Potential zu erhalten, kann als ein Reststrom im Sinne der Helmholtz-Nernstschen Theorie¹⁾ aufgefaßt werden. Die Elektrode verhält sich im wesentlichen wie eine unangreifbare. Liegt ihr Potential unter dem „natürlichen“, so werden ihr durch die aus der Lösung oder aus den tieferen Schichten der Elektrode herein diffundierenden oxydierenden Stoffe (wie gelöster Sauerstoff u. a.) positive Ladungen abgegeben und die Elektrode würde ihr Potential bis zum natürlichen steigern, falls man diese Ladungen nicht wegführte. Demnach wird der polarisierende Strom durch die Menge der in der Zeiteinheit an die

1) Vgl. W. Nernst und E. S. Merriam, Zeitschr. f. phys. Chem. 53. p. 235. 1905.

Elektrode gelangenden oxydierenden Moleküle (kathodische Depolarisatoren) bestimmt. Durch Wechsel der Lösungen und der Elektroden kann man leicht feststellen, ob die Depolarisationsquelle in der Lösung oder in der Elektrode selbst zu suchen ist; besonders wenn man die Elektrode noch in rasche Bewegung versetzen und dadurch die Dicke der Diffusionsschicht ändern kann.

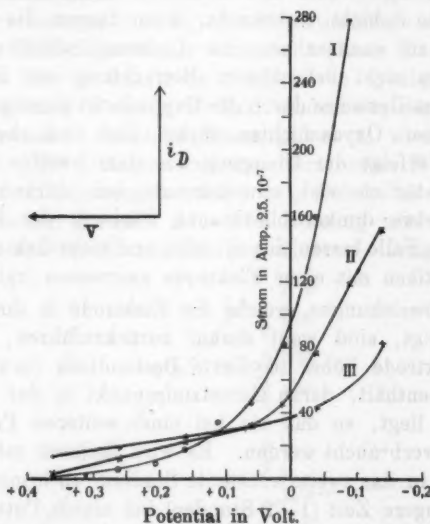


Fig. 3.

Für Messungen des lichtelektrischen Effektes war es sehr wichtig, den polarisierenden Strom im Dunkeln i_D auf einen möglichst geringen konstanten Betrag zu reduzieren. Bei frischen Elektroden ist dies oft schwierig. Aus der Fig. 3, Kurve I, ist das Verhalten einer frischen Elektrode, Nr. 1, in $\frac{1}{30}$ -norm. NaCl-Lösung ersichtlich. Von einem Potential von +0,06 Volt ab wächst die Stromstärke i_D bei einer weiteren Erniedrigung des Potentials rapid an; mit der Zeit nimmt i_D bei gegebenem Potential allmählich ab. Unter diesen Umständen werden Messungen des Lichteffektes bei niedrigen Potentialen langwierig und unsicher. Wird aber eine Elektrode mehrmals hintereinander auf ein niedriges Potential gebracht, dann

lassen sich die niedrigen Potentialwerte bei viel niedrigerem i_D erreichen und diese i_D nehmen verhältnismäßig sehr schnell einen annähernd konstanten Wert an. Die Kurve II der Fig. 3 gibt die Abhängigkeit i_D vom Elektrodenpotential V in diesem zweiten Stadium wieder. In diesem Stadium behält die Elektrode längere Zeit konstante Eigenschaften und liefert sehr zuverlässige Werte des Lichteffektes. Schließlich wird die oxydierte Schicht verbraucht; dann fangen die i_D -Werte allmählich zu wachsen an; die Lichtempfindlichkeit nimmt ab und man sieht bei näherer Betrachtung der Elektroden das Kupfer stellenweise durch die Oxydschicht durchschimmern. Bei dünneren Oxydschichten (erkenntlich am hellbraunen Farbenton) erfolgt der Übergang aus dem zweiten ins dritte Stadium natürlich viel schneller als bei stärkeren Oxydschichten (etwa dunkelviolettbraune Färbung der Elektrode). Im letzteren Falle lassen sich oft zehn und mehr lichtelektrische Charakteristiken mit einer Elektrode ausmessen (vgl. § 8).

Die Abweichungen, welche die Elektrode in ihrem ersten Stadium zeigt, sind wohl darauf zurückzuführen, daß eine frische Elektrode höher oxydierte Bestandteile (bzw. gelösten Sauerstoff) enthält, deren Zersetzungspunkt in der Nähe von $+0,1$ Volt liegt, so daß sie bei einer weiteren Polarisierung allmählich verbraucht werden. Es wird dadurch möglich, die Elektroden in das zweite konstante Stadium zu bringen, indem man sie längere Zeit (1–2 Stunden) bei einem Potential, das unter $+0,1$ Volt liegt, polarisiert. In dieser Weise vorbehandelte Elektroden ergaben in der Tat niedrige i_D -Werte und schnelle konstante Einstellung. Die Kurve III der Fig. 3 (Elektrode Nr. 3 in $\frac{1}{30}$ -norm. NaCl-Lösung) ist ein Beispiel dafür. Beim ersten Versuch, diese Elektrode auf $+0,06$ Volt zu polarisieren, war die erforderliche Stromstärke größer als im Falle der Kurve I der Fig. 3. Nachdem die Elektrode 2 Stunden auf $+0,06$ Volt gehalten und dann $1\frac{1}{2}$ Stunden bei unterbrochenem Strom in der Lösung stehengelassen wurde, haben wir die Kurve III gemessen.

Ausführung einer Messungsreihe.

6. Die Messung beginnt mit der Bestimmung des „natürlichen“ Potentials der empfindlichen Elektrode; dann wird die

gewünschte kompensierende Potentialdifferenz ($= 0,56 - V$ Volt) am Meßdraht M. D. eingestellt, der polarisierende Stromkreis geschlossen, durch Verschiebung von K_I das Kapillarelektrometer in die Nullage gebracht und die Stromstärke i_D , die dabei durch die Zelle fließt, am Galvanometer abgelesen. Die Messung von i_D wird von Minute zu Minute wiederholt bis zu genügend konstanten Werten. Jetzt wird die Zelle belichtet, durch Verschiebung von K_I die Potentialdifferenz V an der belichteten Elektrode wieder eingestellt (diese Einstellung erfordert ca. 20–30 Sek.), die Stromstärke i_B abgelesen; die Einstellung nach weiteren 30 Sek. wiederholt; dann wird die Zelle abgedunkelt und die Messung von i_D wieder zweimal ausgeführt. Die Differenz zwischen dem ersten Werte von i_B und dem letzten vorangehenden von i_D liefert den Betrag des lichtelektrischen Stromes Δi . Die Messung wird in gleicher Weise bei anderen Potentialen der Elektrode fortgesetzt.

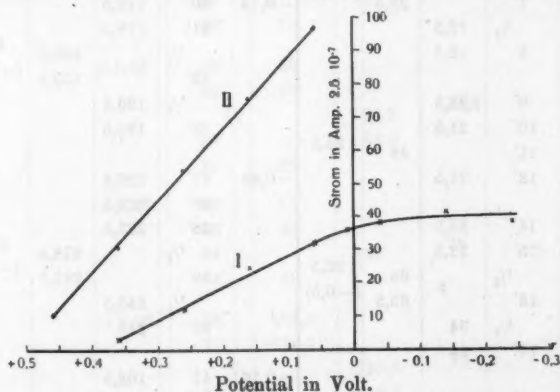


Fig. 4.

Es seien hier als Beispiel zwei Messungsreihen, die den in § 8 und 9 behandelten Versuchsreihen entnommen sind, ausführlich wiedergegeben (Tab. 1 u. 2). In der Fig. 4 sind die lichtelektrischen Ströme Δi in Funktion des Elektrodenpotentials V dargestellt. Beim Sinken des Elektrodenpotentials bis zu etwa $+0,05$ Volt nimmt der lichtelektrische Strom fast linear zu; bei weiterem Sinken des Potentials erreicht er bald

Tabelle 1.

25./V. 1913. Elektrode Nr. 1 in $\frac{1}{30}$ -norm. NaCl-Lösung. Zelle Nr. 1.
25 kerzige Lampe in 50 cm Entfernung.

Natürliches Potential der Elektrode = + 0,399 Volt.

V	t	i_D	i_B	Δi	V	t	i_D	i_B	Δi
+0,36	8 ^b	2,5			+0,01	8 ^b 21' $\frac{1}{3}$	48		
	1'	2,5				22'	48		
	$\frac{1}{2}$		5,7	3,2					
	2'		6,5		-0,04	23'	64		
	$\frac{1}{2}$	2,5				24'	66		
+0,26	3'	2,5				$\frac{1}{2}$		106	40
						25'		106,5	(-1,8)
	5'	14,5				$\frac{1}{2}$	71,5		
	6'	18				26'	72,5		
	$\frac{1}{2}$		25	12					
+0,16	7'		25,5	(+0,2)	-0,14	30'	118,5		
	$\frac{1}{2}$	12,5				31'	118,5		
	8'	12,5				$\frac{1}{2}$		160,5	42
						32'		158,5	(-0,7)
	9'	23,5				$\frac{1}{2}$	120,5		
+0,06	10'	21,5				33'	120,5		
	11'		46	24,5					
	12'	21,5			-0,24	35'	222,5		
						36'	228,5		
	14'	33,5				38'	237,5		
+0,01	15'	32,5				$\frac{1}{2}$		278,5	41
	$\frac{1}{2}$		65	32,5		39'		282,5	(-3)
	16'		65,5	(-0,5)		$\frac{1}{2}$	246,5		
	$\frac{1}{2}$	34				40'	248		
	17'	34			+0,16	47'	104,5		
+0,01	19'	43,5				48'	104,5		
	20'	43,5				$\frac{1}{2}$		126,5	22
	$\frac{1}{2}$		81	37,5		49'		127,5	
	21'		81,5	(-1,5)		$\frac{1}{2}$	104,5		
						50'	104,5		

V Potential der Elektrode in Volt.

i_D } polarisierender Strom im Dunkeln
 i_B } bei Bestrahlung in $2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Δi lichtelektrischer Strom.

einen Grenzwert und bleibt dann, soweit er sich verfolgen läßt, konstant.

Tabelle 2.

8./X. 1913. Elektrode Nr. 16 in $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2SO_4 -Lsg. Zelle Nr. 1.

100 kerzige Lampe in 75 cm Entfernung.

Natürliches Potential der Elektrode = + 0,492 Volt.

V	t	i_D	i_B	Δi
+0,46	12 ^h 18'	13		
	19'	12		
	$\frac{1}{2}$		23	11
	20'		22	(+0,5)
	21'	10		
+0,36	22'	24		
	23'	21,5		
	$\frac{1}{2}$		52	30,5
	24'		51	(+0,6)
	25'	19		
+0,26	28'	30		
	29'	29		
	$\frac{1}{2}$		83,5	54,5
	30'		82,5	
	31'	29		
+0,16	32'	51		
	33'	49		
	34'		125	76
	35'	49		
+0,08	36'	128,5		
	37'	128,5		
	$\frac{1}{2}$		225,5	97
	38'		223,5	
	39'	128,5		

Aus den Tab. 1 u. 2 ersieht man, daß das natürliche Elektrodenpotential von + 0,4 Volt (I) und + 0,49 Volt (II) durch kathodische Polarisation bis auf etwa + 0,06 Volt heruntorgebracht werden kann unter Bedingungen, die eine sichere Messung des Lichteffectes gewährleisten; es stellt sich nämlich der polarisierende Strom i_D binnen 2 Minuten auf einen fast konstanten Wert ein, und gleich nach der Verdunkelung der

Zelle hat man dieselbe Stromstärke i_D wieder. Bei noch niedrigeren Elektrodenpotentialen läßt sich i_D nicht mehr mit solcher Sicherheit bestimmen; es hat oft nach der Belichtung einen größeren Wert als vorher. Man kann in diesem Falle an Δi eine Korrektur anbringen, die sich durch Interpolation aus dem Gang der i_D -Werte ermitteln läßt. Die Korrektur ist in Klammern hinter den Δi -Werten angegeben; sie gibt ein Maß für die Unsicherheit der Δi -Bestimmung. Im folgenden werden immer korrigierte Werte angegeben.

Man ersieht weiter aus der Tab. 1, daß der *Lichteffect* durch *Schwankungen* der i_D -Werte nicht beeinflusst wird. Bei der Schlußkontrollmessung ($V = + 0,16$ Volt) war der polarisierende Strom im Dunkeln etwa fünfmal stärker als vorhin (104,5 anstatt 21,5), während der Lichteffect nur wenig kleiner ausfiel (22 anstatt 24,5). Dasselbe folgt aus dem Vergleich

Tabelle 3.

t	i_D	i_B	Δi
5 ^h 44'	47,5		
45'	46,5		
46'		70,5	24
47'		71,5	25
48'		71,5	25
54'		70,5	24
55'		71,5	25
¹ / ₂	44		
56'	44		

der Tab. 3 mit der Tab. 1. Die enorme Steigerung des polarisierenden Stromes i_D im obigen Falle wurde dadurch bedingt, daß die Elektrode sich bei dem sehr niedrigen Potential ($- 0,24$ Volt) der vorangehenden Messung merklich zersetzte. Um dies zu verhüten, gingen wir bei den meisten Messungen nur bis $- 0,04$ Volt. Die Dunkelströme blieben dann auch bei mehreren Messungen einigermassen konstant.

Bei nicht sehr hohen Lichtstärken ruft eine längere Bestrahlung keine Änderung in den Δi -Werten hervor. So wurde z. B. unter den Versuchsbedingungen der Tab. 1 bei $V = + 0,16$ Volt die in der Tab. 3 wiedergegebenen Werte erhalten.

Der (nicht korrigierte) lichtelektrische Strom behält während einer 10 Minuten langen Bestrahlung denselben Wert.

7. Trotz des primitiven Herstellungsverfahrens unserer lichtempfindlichen Elektroden war die Empfindlichkeit verschiedener Exemplare sehr annähernd die gleiche. In der folgenden Tabelle sind die lichtelektrischen Stromstärken in $2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp. bei $V = + 0,16$ Volt und bei Bestrahlung mit einer 100kerzigen Lampe aus 75 cm Entfernung für vier Elektroden angegeben (Zelle Nr. 2 gefüllt mit $\frac{1}{6}$ -norm. NaCl-Lösung).

Elektrode Nr. 10	(115,5)	102,7	(Mittelwert aus 5 Messungen),
"	Nr. 12 (112,8)	104,2	(" " 8 "),
"	Nr. 13 (97,5)	100,4	(" " 16 "),
"	Nr. 11 (89,3)	88,9	(" " 9 ").

In Klammern sind die bei der ersten Messung erhaltenen Werte angegeben. Die Mittelwerte der Empfindlichkeit zeigen bei den Elektroden Nr. 10, 12, 13 eine auffallende Übereinstimmung. Die Elektrode Nr. 11 hatte eine empfindliche Fläche von nur ca. 8 qcm gegen 9 qcm bei anderen Elektroden; auch sie schließt sich demnach den anderen gut an.

Ein ähnliches Beispiel findet sich noch weiter unten (Elektroden Nr. 16 und 18, § 9). Dabei hatte die Elektrode Nr. 16 eine viel hellere Färbung der oxydierten Fläche als die Elektrode Nr. 18.

Wenn verschiedene Elektroden bei verschiedenen Dicken der oxydierten Schicht gleiche lichtelektrische Ströme liefern, so muß wohl angenommen werden, daß der dem lichtelektrischen Strom zugrunde liegende Vorgang sich in der Oberfläche der oxydierten Schicht abspielt. Dann wird es verständlich, daß die Empfindlichkeit, wenn auch die Elektrode durch starke kathodische Polarisierung allmählich angegriffen wird, annähernd konstant bleibt und erst dann abnimmt, wenn die Oxydschicht so weit verbraucht ist, daß man die Kupferunterlage durchscheinen sieht. Bei Elektroden mit einer dünnen Oxydschicht (helle Färbung) beginnt die Empfindlichkeit nach Aufnahme von einigen wenigen Charakteristiken deutlich zu sinken.

Eine gereinigte, nicht oxydierte Kupferelektrode ergab bei Bestrahlung aus 25 cm Entfernung bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wie oben keinen merklichen lichtelektrischen Strom

(< 2 Skalenteile), während eine oxydierte Elektrode unter diesen Verhältnissen einen Strom von ca. 500 Skalenteilen lieferte.

Tabelle 4.
22.—23./V. 1918. Elektrode Nr. 1. Zelle Nr. 2.
25 kerzige Lampe in 50 cm Entfernung.

N	c	V =	+0,36	+0,26	+0,16	+0,06	-0,04	V ₀	t
	$\frac{1}{100}$ -norm.	$\Delta i =$							22./V. V.
5	"	"	3,3	12	24	32,9	38	—	"
6	"	"	3,5	13	24,4	33,5	41	+0,42	"
7	$\frac{1}{10}$ -norm.	"	7,5	15,5	25,8	33	35,8	—	"
8	"	"	7,5	17,5	26,7	32,7	36	+0,36	23./V. V.
9	1-norm.	"	10	18,3	28,4	34,8	40	—	"
10	"	"	7	15,7	26,4	35,5	41,3	+0,26	"
11	$\frac{1}{100}$ -norm.	"	7	15,5	26,2	35,2	38,2	+0,45	"
Mittelwert von $\Delta i =$			$6,54 \pm 0,90$	$15,36 \pm 0,85$	$25,99 \pm 0,56$	$33,94 \pm 0,45$	$38,61 \pm 0,84$		

N = Nummer der Messung in dieser Messungsreihe.

c = Konzentration der NaCl-Lösung.

Δi = lichtelektrischer Strom in $2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp.

V = Elektrodenpotential.

V₀ = natürliches Potential der Elektrode.

t = Datum.

Die Lichtempfindlichkeit einer reinen Kupferelektrode beträgt also sicher weniger als 0,4 Proz. der Empfindlichkeit der oxydierten Schicht.

8. Wir gehen zur Feststellung des Einflusses der Konzentration der Salzlösung auf die lichtelektrische Charakteristik über. In der Tab. 4 sind Ergebnisse einer Versuchsreihe wiedergegeben, bei welcher die Konzentration der NaCl-Lösung zwischen einer normalen und $\frac{1}{20}$ -norm. variierte.

Die Messungen 10 (1-norm. NaCl-Lösung) und 11 ($\frac{1}{20}$ -norm. Lösung) zeigen, daß die *lichtelektrische Charakteristik durch Änderung der Konzentration der NaCl-Lösung nicht beeinflusst wird.*

Zu demselben Schluß führt ein Vergleich aller übrigen Messungen dieser Versuchsreihe. Bei $V = +0,06$ und $-0,04$ Volt ist kein bestimmter Gang der Δi -Werte bei Änderung der Konzentration vorhanden. Bei höheren Potentialwerten scheint eine geringe Zunahme des Lichteffectes bei zunehmender Konzentration vorzukommen, am deutlichsten bei $V = +0,36$ Volt. Nun zeigte es sich später (vgl. § 11), daß der lichtelektrische Strom bei den höheren Elektrodenpotentialen besonders empfindlich gegen die geringsten Spuren von wirksamen Verunreinigungen (wie H-Ionen und auch andere) ist. Diese werden bei einer längeren Polarisierung allmählich verbraucht, wirken also am stärksten nach dem Wechsel der Lösung. In der Tat fiel Δi während der vorangehenden Messungen Nr. 1—4, die in derselben $\frac{1}{20}$ -norm. NaCl-Lösung ausgeführt wurden, bei $V = +0,36$ Volt von 9,7 auf 3,2 und bei $V = +0,26$ Volt von 17 auf 12, während die Δi -Werte bei niedrigeren Elektrodenpotentialen nur geringe Schwankungen aufwiesen. Man darf wohl auch die Schwankungen der Δi -Werte der Tab. 4 bei den höheren Elektrodenpotentialen auf solche sekundäre Einflüsse zurückführen.

In der letzten Zeile sind Mittelwerte Δi aus allen Messungen (Nr. 5—11) und ihre mittleren Fehler, die $-0,45$ bis $-0,9$ eines Skalenteils betragen, angegeben. Die mittleren Fehler einer einzelnen Messung würden sich zu $1,2$ — $2,4$ Skalenteilen ergeben. Sie sind nicht übermäßig groß, denn Δi wird als Differenz von zwei Ablesungen (i_B und i_D) mit je einem Ablesungsfehler von etwa $0,5$ Skalenteilen erhalten; es tritt besonders bei $V = -0,04$ Volt noch ein weiterer Fehler hinzu, der durch die Inkonstanz von i_D bedingt ist.

Bei Vorversuchen wurde in ähnlicher Weise gefunden,

daß der lichtelektrische Strom in Lösungen von KCl und Na_2SO_4 von der Salzkonzentration unabhängig ist.

Aus diesem Ergebnis muß man schließen, daß der Vorgang, durch welchen die Elektrode im Licht positive Ladungen erhält, ohne Mitwirkung des gelösten Salzes vor sich geht, und man sollte erwarten, daß dieser lichtelektrische Vorgang ebenso wenig verändert wird, wenn man NaCl durch ein anderes Salz ersetzt.

Tabelle 5.

Zelle Nr. 2.

100kerzige Lampe in 75 cm Entfernung.

$V = +0,16$ Volt		Δi	n
Elektrode Nr. 13 29./IX.—1./X.	$\frac{1}{2}$ -norm. NaCl	100 \pm 2,5	16
	„ Na_2SO_4	98,7 \pm 1	6
	„ CaCl_2	104	2
	„ SrCl_2	99,4 \pm 2,3	4
	„ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	105,9	2
	„ Li_2SO_4	101,8	2
	„ K_2SO_4	118,8	4
	(„ NaCl)	(115)	(2)
Elektrode Nr. 10 24.—25./IX.	$\frac{1}{2}$ -norm. NaCl	102,4 \pm 3,5	5
	„ NaBr	100,9	2

Δi (in Ampere $2,5 \cdot 10^{-7}$) sind Mittelwerte aus je n Messungen.

9. Wir verglichen zunächst die lichtelektrischen Ströme in verschiedenen Lösungen beim $V = +0,16$ Volt. Um die adhärierende Schicht zu entfernen, haben wir die Elektrode bei jedem Wechsel der Lösung zunächst in destilliertem Wasser und dann in der neuen Lösung einige Minuten mittels Motors schnell bewegt. Zur Kontrolle der Konstanz der Empfindlichkeit wurden die Messungen in NaCl-Lösung von Zeit zu Zeit wiederholt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 5 zusammengestellt. Es zeigte sich, daß in Lösungen von NaCl, NaBr, Na_2SO_4 , CaCl_2 , SrCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und Li_2SO_4 die Stärke des lichtelektrischen Stromes sehr annähernd dieselbe bleibt. Etwas stärker war der Effekt in K_2SO_4 -Lösung, aber diese Abweichung dürfte durch störende Nebeneinflüsse bedingt sein, denn in der folgenden Kontrollmessung mit NaCl ergab sich auch ein erhöhter Wert (115) des lichtelektrischen Stromes.

Bei den Vorversuchen haben wir ein ähnliches Resultat bei Lösungen von KCl , KBr , $MgCl_2$ erhalten.

Tabelle 6.
8./X. 1913. Zelle Nr. 1.
100kerzige Lampe in 75 cm Entfernung.

Nummer der Messung	Nummer der Elektrode	Salzlösung	Natürliches Potential in Volt	Potential der Elektrode in Volt					
				+0,46	+0,36	+0,26	+0,16	+0,06	-0,04
3	16	$\frac{1}{5}$ -n Na_2SO_4	+0,492	$\Delta i =$	18	34,7	56,5	76,5	96,5
4	16	"	+0,496	"	11,5	31,1	54,5	76	97
6	16	$\frac{1}{5}$ -n. $CaCl_2$	+0,342	"	—	37,5	54,3	72,5	90,2
7	16	"	+0,341	"	—	37,5	55	75,5	94,7
9	18	"	+0,345	"	—	35,5	55,3	73,8	85,7
10	18	"	+0,344	"	—	36,6	57	72,5	84,5
11	16	$\frac{1}{5}$ -n. Na_2SO_4	+0,445	"	16,5	38,8	58,2	78,3	94,3
12	16	"	+0,493	"	11	34,3	55,6	74,3	88,7
Mittelwerte Δi aus Messungen									
16	16	$\frac{1}{5}$ -n. Na_2SO_4	Nr. 3, 4, 11, 12		$14,25 \pm 1,76$	$34,7 \pm 1,63$	$56,2 \pm 0,78$	$76,3 \pm 0,92$	$94,1 \pm 1,9$
16	16	$\frac{1}{5}$ -n. $CaCl_2$	Nr. 6, 7		—	37,5	54,6	74,1	92,5
18	18	"	Nr. 9, 10		—	36,1	56,2	73,2	85,1

Es mußte dann geprüft werden, ob diese Unabhängigkeit des lichtelektrischen Stromes von der Art der Lösung im ganzen Verlauf der lichtelektrischen Charakteristik gilt. Dies konnten wir bei Vorversuchen an mehreren der erwähnten Lösungen

bestätigen; die Abweichungen waren immerhin beträchtlich. Nachdem die störenden Einflüsse genügend geklärt waren, haben wir die lichtelektrischen Charakteristiken in $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2SO_4 und $\frac{1}{5}$ -norm. CaCl_2 gemessen und versucht, dabei die größte mögliche Genauigkeit zu erreichen. Gleichzeitig sollten Charakteristiken verschiedener Elektroden (Nr. 16 und 18), deren eine (Nr. 18) eine bedeutend hellere Färbung der Oxydschicht hatte als die andere, miteinander verglichen werden. Die Messungen sind in der Tab. 6 zusammengestellt und eine Messungsreihe (Nr. 3) ausführlich in der Tab. 2 wiedergegeben.

Vor jeder Messungsreihe blieb die Elektrode eine genügend lange Zeit (mindestens eine Viertelstunde) bei unterbrochenem Strom in der Lösung stehen, damit das natürliche Potential sich wieder einstellen konnte. Man ersieht aus der Tabelle, daß die Mittelwertcharakteristiken der Elektrode Nr. 16 in $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2SO_4 und $\frac{1}{5}$ -norm. CaCl_2 -Lösungen sehr gut miteinander übereinstimmen: die Stromstärken bei $V = +0,26$, $+0,16$ und $+0,06$ Volt differieren in beiden Kurven um weniger als 3 Proz.; bei $V = +0,36$ Volt beträgt die Differenz ca. 8 Proz. des Stromwertes.

Da unsere Elektrode in $\frac{1}{5}$ -norm. CaCl_2 -Lösung ein natürliches Potential von ca. $+0,34$ Volt und in $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2SO_4 ein solches von $+0,495$ Volt hatte, brauchte sie in diesen Lösungen zur Polarisation auf $+0,36$ Volt Ströme entgegengesetzten Vorzeichens; i_D war $+20 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp. in Na_2SO_4 -Lösung und $-12 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp. in der CaCl_2 -Lösung. Auch dieser Umstand zeigt sich ohne Einfluß auf die Stärke des lichtelektrischen Stromes.

Die Charakteristik in $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2SO_4 -Lösung ist in der Fig. 5 abgebildet. Sie zeigt den typischen linearen Verlauf zwischen $+0,46$ und $+0,06$ Volt; in der Nähe des Nullpotentials biegt sie scharf um.

Aus diesen Versuchen folgt, daß der lichtelektrische Strom in neutralen Lösungen von Chloriden, Bromiden, Sulfaten und wohl auch Nitraten von Alkalien und Erdalkalien durch die Salzionen der an die empfindliche Elektrode grenzenden Lösung nicht beeinflusst wird.

Auffallend ist die Übereinstimmung der lichtelektrischen Charakteristiken zweier verschiedener Elektroden Nr. 16 u. 18

in $\frac{1}{5}$ -norm. CaCl_2 -Lösung, sowie die Gleichheit ihrer natürlichen Potentiale.

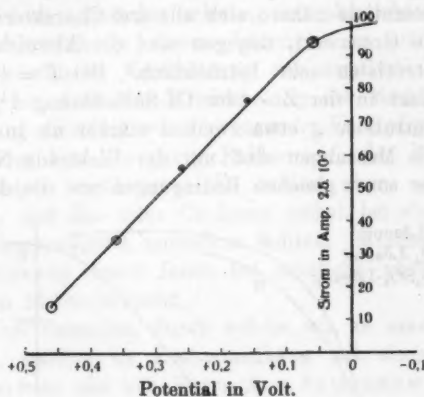


Fig. 5.

10. Die lichtelektrische Charakteristik blieb nicht mehr konstant, als wir zu Lösungen mit anderen Kationen übergingen. In der Fig. 6 wird neben der normalen Charakteristik

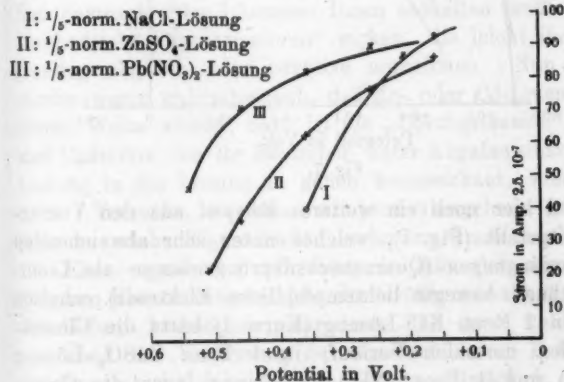


Fig. 6.

in $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl (Kurve I) eine in einer $\frac{1}{5}$ -norm. ZnSO_4 -Lösung (Kurve II) und eine in einer $\frac{1}{5}$ -norm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (Kurve III) erhaltene Charakteristik wiedergegeben. In einer

$\frac{1}{5}$ -norm. CdSO_4 -Lösung war der Verlauf fast genau derselbe wie in der $\frac{1}{5}$ -norm. ZnSO_4 -Lösung. Bei niedrigen Werten des Elektrodenpotentials nähern sich alle drei Charakteristiken fast dem gleichen Grenzwert, dagegen sind die Abweichungen bei höheren Potentialen sehr beträchtlich. Bei $V = +0,36$ Volt war der Effekt in der Zn- oder Cd-Sulfatlösung $1\frac{1}{2}$ mal und in der Bleinitratlösung etwa zweimal stärker als in der NaCl-Lösung. Die Messungen sind mit der Elektrode Nr. 13 ausgeführt unter sonst gleichen Bedingungen wie die der Tab. 5.

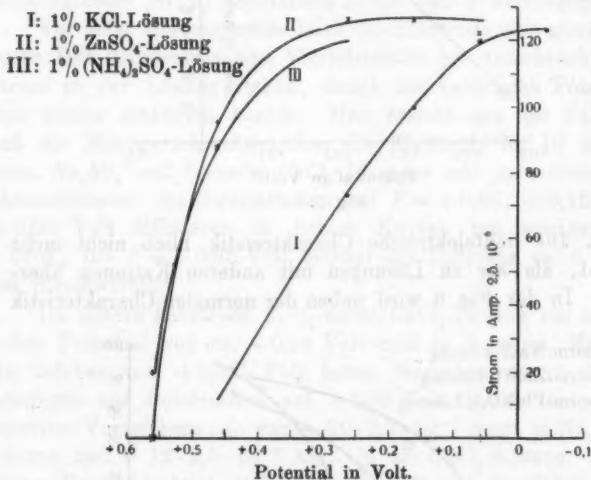


Fig. 7.

Es sei hier noch ein weiteres Beispiel aus den Vorversuchen mitgeteilt (Fig. 7), welches unter sehr abweichenden Versuchsbedingungen (Quarzquecksilberbogenlampe als Lichtquelle, schnell bewegte lichtempfindliche Elektrode) erhalten wurde. In 1 Proz. KCl-Lösung (Kurve I) hatte die Charakteristik den normalen Verlauf; in 1 Proz. ZnSO_4 -Lösung (Kurve II) und 1 Proz. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung lagen die Grenzwerte des lichtelektrischen Stromes in gleicher Höhe wie in der KCl-Lösung, bei höheren Elektrodenpotentialen übersteigen die Stromstärken in ZnSO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung ums Mehrfache den Effekt in der KCl-Lösung und lassen sich noch bis

zu dem Potential $V = +0,56$ Volt verfolgen, bei welchem sonst ein Effekt nicht mehr meßbar war.

Es fiel uns zunächst schwer, den abweichenden Verlauf der Charakteristik in diesen Lösungen zu erklären. Eine dauernde chemische Veränderung der empfindlichen Schicht lag nicht vor, denn bei Wiederholung der Messung in einer NaCl-Lösung erhielten wir den normalen Verlauf genau wieder. Offenbar trat hier ein neuer Faktor auf, der die Trennung von Ladungen begünstigte. Es schien aber sehr unwahrscheinlich, daß Zn- oder Cd-Ionen selbst bei dem primären Vorgang begünstigend mitwirken sollten. Mindestens ist von solcher Wirkung dieser Ionen bei sonstigen photochemischen Reaktionen nichts bekannt.

11. Die Versuche, durch welche wir zu einer Erklärung gelangten, wurden im Zusammenhang mit einer inzwischen von Einem von uns mit Herrn A. v. Samsonow begonnenen Untersuchung ausgeführt.

Wir gingen von der Beobachtung aus, daß der Dunkelstrom i_D in den Lösungen, die eine abweichende Charakteristik lieferten, in der Regel bei Erniedrigung des Elektrodenpotentials sehr viel schneller zunahm, als etwa in der NaCl-Lösung, daß demnach diese Lösungen Ionen enthalten mußten, die als „kathodische Depolarisatoren“ wirken, die leicht ihre positive Ladung abgeben oder negative aufnehmen. Nun schien es wieder wenig wahrscheinlich, daß Zn- oder Cd-Ionen selbst in dieser Weise wirken; dazu ist die „Lösungstension“ von Zink und Cadmium, die ihr Bestreben unter Abgabe einer negativen Ladung in die Lösung zu gehen kennzeichnet, wohl noch zu hoch. Versuche, zu denen wir jetzt übergehen, zeigten, daß H-Ionen solche Eigenschaften in hohem Grade besitzen.

Eine oxydierte Kupferelektrode läßt sich nur bei ganz geringen Konzentrationen (von der Größenordnung 0,001-norm.) des H-Ions kathodisch polarisieren und dann wahrscheinlich nur dank der Verarmung der Grenzschicht an H-Ionen. Da die Oxydschicht dabei durch H-Ionen allmählich angegriffen und bei einer dünnen Schicht leicht so weit zerstört wird, daß die Empfindlichkeit der Elektrode abnehmen würde, empfiehlt es sich, bei diesen Versuchen mit stärkeren Oxydschichten zu arbeiten.

Bei dem folgenden Versuch wurde eine stark oxydierte (schwarze Färbung) Elektrode benutzt. Wir ermittelten zunächst ihre lichtelektrische Charakteristik zwischen $V = +0,36$ und $-0,04$ Volt dreimal hintereinander, wiederholten die Messungen $V = +0,36$ und $V = +0,4$ Volt einige Male hintereinander, fügten dann auf ca. 185 ccm einer $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl-Lösung 1 ccm einer $\frac{1}{10}$ -norm. HCl-Lösung hinzu, so daß eine ca. 0,00054-norm. Konzentration des H-Ions entstand, und nachdem die Lösung durchgerührt und das natürliche Potential der Elektrode gemessen war, gingen wir zu Messungen des lichtelektrischen Stromes bei $V = +0,40$ und $+0,36$ Volt über. Der Dunkelstrom i_D war im ersten Augenblick sehr stark und nahm während einiger Minuten schnell ab. Man kann daraus ersehen, daß die Konzentration der depolarisierenden H-Ionen in der Nähe der Elektrode schnell auf einen Bruchteil des erwähnten mittleren Konzentrationswertes abnimmt.

Das natürliche Potential der Elektrode in $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl-Lösung war gleich $+0,341$ Volt. Sie lieferte

bei $V = +0,36$ Volt $\Delta i = 26,3$ und

bei $V = +0,40$ Volt $\Delta i = 19$.

Um 12^h 35' wurde der Lösung Salzsäure zugefügt; um 12^h 38' war $V_0 = +0,462$ Volt. Um 12^h 44' konnte die erste Messung von Δi ausgeführt werden. Es war

bei $V = +0,40$ Volt $\Delta i = 50,2$ und dann

bei $V = +0,36$ Volt $\Delta i = 52,7$.

(Δi sind in $2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp. angegeben.)

Durch Anwesenheit von H-Ionen ist in diesem Fall bei $V = +0,40$ Volt eine Steigerung des lichtelektrischen Stromes auf den 2,6fachen Wert erzielt worden. Die Konzentration der H-Ionen war dabei in der Nähe der Elektrode sicher unter 0,0005-norm., während die Konzentration der Na- oder Cl-Ionen 0,2-norm. war. Der lichtelektrische Effekt erweist sich hier als ein äußerst empfindliches Reagens auf H-Ionen.

Bei $V = 0,36$ Volt war Δi in der angesäuerten Lösung nur etwas höher als bei $V = +0,40$ Volt. Dies ist wohl dadurch bedingt, daß die Konzentration der H-Ionen in der an die Elektrode grenzenden Schicht bei einer Erniedrigung

des Elektrodenpotentials abnehmen muß; die sensibilisierende Wirkung wird schon aus diesem Grunde besonders stark bei den höheren Potentialen hervortreten.

12. Auf diese sensibilisierende Wirkung der H-Ionen lassen sich die Abweichungen der lichtelektrischen Charakteristik vom normalen Verlauf, die wir oben (§ 10) bei Lösungen von CdSO_4 , ZnSO_4 und anderen festgestellt haben, zurückführen. Nach den in der Literatur vorhandenen Angaben¹⁾ sind bei einer 0,2-norm. CdSO_4 -Lösung 0,017 Proz. und bei einer 0,2-norm. ZnSO_4 -Lösung 0,0075 Proz. der Salz-molekeln hydrolytisch gespalten, so daß in ihnen eine H-Ionenkonzentration von der Größenordnung 0,00002-norm. entsteht.

Diese Konzentration ist noch 25 mal geringer als die mittlere H-Ionenkonzentration in dem Versuch des § 11. Man muß aber bedenken, daß der Verbrauch von H-Ionen an der Elektrode bei einer hydrolysierenden Lösung sofort am Verbrauchsort durch Nachbildung gedeckt wird, während in einer schwach angesäuerten Lösung der Nachschub durch Diffusion erfolgt und durch das Konzentrationsgefälle längs der an die Elektrode grenzenden „Diffusionsschicht“ reguliert wird. Um in der unmittelbaren Nähe der Elektrode dieselbe Wasserstoffionenkonzentration wie im ersten Fall zu erzeugen, ist im letzteren Falle eine bedeutend höhere mittlere Konzentration der Wasserstoffionen erforderlich.

Es erscheint uns deshalb sehr wahrscheinlich, daß die Steigerung des lichtelektrischen Effektes bei Lösungen von Zn- und Cd-Salze durch die bei der Hydrolyse entstehenden H-Ionen bedingt ist.

Unsere PbNO_3 -Lösung wurde aus käuflichem nicht besonders gereinigtem Salz hergestellt; sie zeigte bei Prüfung mit Lackmuspapier eine deutlich saure Reaktion. Da nach den vorhandenen Angaben PbNO_3 -Lösungen keine merkliche Hydrolyse aufweisen sollen²⁾, ist anzunehmen, daß die Salzkristalle Säurespuren aus der Mutterlauge eingeschlossen enthielten.³⁾

1) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen. 4. Aufl. Tab. 254. Berlin 1912.

2) Landolt-Börnstein, l. c.

3) Vgl. H. Erdman, Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl. p. 648. Braunschweig. F. Vieweg u. Sohn. 1900.

13. Nach diesen Versuchen könnte man sich fragen, ob der lichtelektrische Effekt nicht an Anwesenheit von H-Ionen gebunden ist. Man könnte dabei an die mit Wasser im Dissoziationsgleichgewichte stehenden H-Ionen denken, deren Konzentration ca. $1 \cdot 10^{-7}$ norm. beträgt.

Gegen diese Annahme spricht schon der ganze Gang der Charakteristik; denn die Konzentration der H-Ionen in der Nähe der Elektroden muß bei sinkendem Elektrodenpotential rasch abnehmen, während der lichtelektrische Strom stark zunimmt. Einen direkten Gegenbeweis liefern Messungen mit schwach alkalischen Lösungen. Durch Zufügen einer NaOH-Lösung steigerten wir die Konzentration des OH-Ions in einer $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl-Lösung zu 0,001-norm.; in einem anderen Fall benutzten wir eine $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2CO_3 -Lösung, die zu etwa 1,56 Proz. hydrolytisch gespalten ist, was eine OH-Ionenkonzentration von gleicher Größenordnung wie oben ergibt. In beiden Fällen wurde ein ähnlicher Verlauf der Charakteristik erhalten wie bei einer neutralen NaCl-Lösung. Der absolute Wert des lichtelektrischen Stromes war in einer $\frac{1}{5}$ -norm. Na_2CO_3 -Lösung bei $V = +0,16$ Volt um ca. 15 Proz. kleiner als in einer $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl-Lösung (71 gegen 83,9. Elektrode Nr. 11. Versuchsbedingungen wie § 7).

Die Konzentration von H-Ionen ist bei diesen Lösungen schon verschwindend klein (ca. $1 \cdot 10^{-11}$ -norm.). Die H-Ionen können deshalb an dem primären lichtelektrischen Vorgang nicht teilnehmen und ihre begünstigende Einwirkung muß als eine sekundäre betrachtet werden. Sie hemmen vielmehr den Rückbildungsvorgang; wirken wohl ähnlich wie chemische Sensibilisatoren bei photochemischen Reaktionen.

14. Es wurde oben auf den Zusammenhang zwischen dem sensibilisierenden Einfluß der H-Ionen und der Stellung des Wasserstoffs in der Spannungsreihe hingedeutet. Diese Hypothese würde fordern, daß auch andere Ionen, nämlich Ionen von elektronegativeren Metallen wie Cu, Ag und auch andere ähnliche Wirkung ausüben. Einige vorliegenden Messungen scheinen dies zu bestätigen. So haben wir bei Vorversuchen beobachtet, daß der lichtelektrische Strom in Lösungen von CuSO_4 und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bei $V = +0,56$ Volt so stark war, wie er in einer einproz. KBr-Lösung erst beim $V = +0,22$ Volt wird.

Eine systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener Ionenarten auf den lichtelektrischen Vorgang bei den Becquerelelektroden ist einer inzwischen von einem von uns mit Hrn. A. v. Samsonow in Angriff genommenen Untersuchung vorbehalten.

Es sei noch erwähnt, daß Ionen, die leicht ihre negativen Ladungen abgeben (reduzierende Ionen), die lichtelektrische Charakteristik zu niedrigeren Stromwerten herabdrücken. Oben ist schon ein Beispiel dafür gegeben worden: in alkalischen Lösungen waren die Stromwerte der Charakteristik etwas niedriger als in der neutralen. Ein deutliches Beispiel lieferten NaJ-Lösungen. (Versuchsbedingungen wie § 7 Elektrode Nr. 11).

So wurde erhalten:

am 24./IX. in $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl-Lösung $\Delta i = 85,5$,

am 25./IX. in $\frac{1}{5}$ -norm. NaJ-Lösung $\Delta i = 61$

und nach 15–20 Minuten

in $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl-Lösung $\Delta i = 85,5$.

Tabelle 7.

26./IX. 1913. Elektrode Nr. 11. Zelle Nr. 1.

100kerzige Lampe in 75 cm Entfernung.

Salzlösung	Natürliches Potential in Volt	Potential der Elektrode in Volt							t
		0,36 +	0,26 +	0,16 +	0,06 +	0,01 	0,04 	0,09 	
$\frac{1}{5}$ -n. NaCl	+0,384	$\Delta i = 32,7$	56,3	76,1	90,5	94,8	97,8	96,3	$10^b 13' - 10^b 46'$
$\frac{1}{5}$ -n. NaCl	—	$\Delta i =$ —	—	75,8	—	—	—	—	$10^b 51'$
$\frac{1}{5}$ -n. NaJ	+0,176	$\Delta i =$ —	—	60,8	76,3	—	82,9	86,3	$11^b 17' - 11^b 45'$
$\frac{1}{5}$ -n. NaCl	—	$\Delta i =$ —	—	75,7	—	—	—	—	$12^b 1'$

Wir haben dann mit derselben Elektrode Nr. 11 die lichtelektrischen Charakteristiken in $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl und NaJ gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tab. 7 (Fig. 8) zusammengestellt. Aus dieser, sowie der obigen Messung ersieht man, daß der lichtelektrische Strom bei $V = +0,16$ Volt in einer NaJ-Lösung um ca. 20 Proz. schwächer ist als in der $\frac{1}{5}$ -norm

NaCl-Lösung. Bei $V = -0,09$ Volt beträgt die Differenz ca. 10 Proz., so daß Δi in NaJ-Lösung anscheinend denselben Grenzwert wie in NaCl-Lösung, wenn auch bei einem niedrigeren Elektrodenpotential erreichen würde.

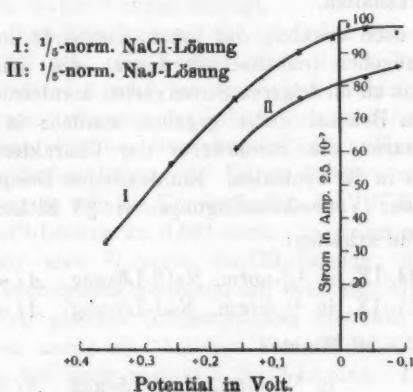


Fig. 8.

Die lichtempfindliche Schicht wird während der Versuchszeit durch die NaJ-Lösung nicht merklich angegriffen; die Kontrollmessungen in der NaCl-Lösung ergibt nach der in der NaJ-Lösung ausgeführten Messungsreihe denselben Wert von Δi bei $V = +0,16$ Volt wie vorhin.

Beim Versuch, eine Messung über dem natürlichen Potential bei $V = +0,26$ Volt auszuführen, stieg der anodisch polarisierende Strom i_D über $400 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp. Offenbar wirken Jod-Ionen als anodische Depolarisatoren.

15. Nach Versuchen mit wässrigen Lösungen gingen wir zu einigen mit nichtwässrigen Lösungen über. Es handelte sich in erster Linie um Feststellung, ob eine Änderung der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums den lichtelektrischen Effekt beeinflußt. Wir haben Messungen mit einer gesättigten Lösung von NaCl in Methylalkohol, einer $1/10$ -norm. NaJ-Lösung in Methylalkohol und einer $1/5$ -norm. NaJ-Lösung in Äthylalkohol ausgeführt. Methyl- und Äthylalkohol waren die reinsten trockenen käuflichen Präparate. Die Messungen wurden so schnell wie möglich durchgeführt, so daß die

Lösungen nur etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden in offener Zelle blieben. Auf einen vollkommenen Abschluß von der Zimmerluft mußten wir aus technischen Rücksichten verzichten. Die Kalomel-Normalelektrode war durch das mit der alkoholischen Lösung gefüllte Gefäß H_{II} (Fig. 2) von der Versuchszelle getrennt, und es wurde mit der größten Vorsicht verfahren, um dem Eindringen der wässrigen Lösung in den Trog vorzubeugen. Die Hilfelektrode, die aus einem Kupferstreifen bestand, wurde in der Zelle selbst untergebracht. Bei der kurzen Versuchsdauer und der geringen Polarisierung war dies unbedenklich.

Es waren große Stromstärken nötig, um die Elektrode in diesen Lösungen zu polarisieren; wir beschränkten uns deshalb auf Messungen von Δi in der Nähe des natürlichen Potentials.

Tabelle 8.

13.—16./X. 1913. Elektrode Nr. 20. Zelle Nr. 1.

100kerzige Lampe in 73,5—75 cm Entfernung.

Lösungsmittel	Salz- konzentration	Natürliches Potential	V	Δi	n
Wasser	$\frac{1}{5}$ -norm. NaCl	ca. + 0,36	+ 0,26	64,8 \pm 2	9
Methylalkohol .	ges. NaCl	+ 0,27	+ 0,26	65,4 \pm 0,4	6
Wasser	$\frac{1}{5}$ -norm. NaCl	—	+ 0,16	93,4 \pm 1,6	3
Methylalkohol .	ges. NaCl	—	+ 0,16	96,6 \pm 3	4
Methylalkohol .	$\frac{1}{10}$ -norm. NaJ	+ 0,18	+ 0,16	87,4	2
Äthylalkohol .	$\frac{1}{5}$ -norm. NaJ	+ 0,10	+ 0,16	93,2	3

Δi sind Mittelwerte aus je n Messungen.

Die Ergebnisse sind in der Tab. 8 zusammengestellt. Aus dieser ergibt sich, daß der lichtelektrische Strom bei $V = + 0,26$ und $+ 0,16$ Volt in einer methylalkoholischen NaCl-Lösung denselben Wert hat wie in einer wässrigen. Demnach wird der lichtelektrische Strom von einer Kupferoxydelektrode durch Änderung des umgebenden Lösungsmittels und somit durch Änderung der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums (Wasser-methylalkohol) nicht merklich beeinflusst.

Die in der 5. Zeile der Tab. 8 angegebenen Stromstärke Δi für eine $\frac{1}{10}$ -norm. NaJ-Lösung in Methylalkohol sowie eine $\frac{1}{5}$ -norm. NaJ-Lösung in Äthylalkohol weichen nur wenig

von den entsprechenden Stromwerten für eine $\frac{1}{6}$ -norm. wässrige NaCl-Lösung ab und die Abweichungen liegen in der gleichen Richtung wie bei den wässrigen NaJ-Lösungen (vgl. § 14).

16. Bei Versuchen zu Ermittlung der Abhängigkeit der lichtelektrischen Charakteristik von der Lichtstärke stößt man auf beträchtliche Schwierigkeiten. Die vorhergehenden Messungen wurden mit Beleuchtungsstärken von 100—200 Meterkerzen ausgeführt, die sich aus zahlreichen Vorversuchen als die günstigsten ergeben haben. Bei bedeutend kleineren Lichtstärken wird die Genauigkeit der Messungen dadurch beeinträchtigt, daß der lichtelektrische Strom Δi klein im Verhältnis zum Dunkelstrom i_D wird, bei bedeutend größeren Lichtstärken komplizieren sich die Erscheinungen und es treten in vielerlei Hinsicht Abweichungen von dem normalen Verhalten ein, die, wie wir weiter unten zeigen, in der Hauptsache wohl auf die dem Lichteffect entgegenlaufenden Prozesse zurückzuführen sind; sie setzen die Zuverlässigkeit der Messungen stark herab.

Tabelle 9.

10./VI. 1913. Elektrode Nr. 3. Zelle Nr. 2. $\frac{1}{30}$ -norm. NaCl-Lösung. 100kerzige Lampe in 75 cm (bei 8 u. 9), 43 cm (bei 4, 5 u. 8) und 25 cm (bei 6 u. 7) Entfernung.

N	t	V =	+0,36	+0,26	+0,16	+0,06	-0,04	L
3	9 ^h 38'—10 ^h 3' V.	$\Delta i =$	11	34,5	73,5	113,2	141	1
4	10 ^h 29'—11 ^h 4' „	„	31,6	97,2	190,3	295,2	374,4	3,11
5	11 ^h 25'—11 ^h 58' „	„	18,9	70,5	169,2	279,9	372,9	3,11
6	12 ^h 9'—12 ^h 36' N.	„	43,8	172,5	398,4	685,5	926,1	9,27
7	7 ^h 48'—8 ^h 12' „	„	60,9	189,6	396,9	684	927	9,21
8	8 ^h 29'—9 ^h 1' „	„	17,5	72,3	172,5	285,8	351	3,09
9	9 ^h 12'—9 ^h 48' „	„	4,3	17,2	49,5	98,8	130,2	1,01

L = relative Werte der Lichtstärke nach Angaben der Thermosäule.

Die in der Tab. 9 wiedergegebene Messungsreihe wurde bei drei verschiedenen Lichtstärken (100kerzige Lampe in 75, 43 und 25 cm Entfernung) ausgeführt. Die relativen Werte der Lichtstärke haben sich aus Messungen mit einer Thermosäule zu 1, 3,1 und 9,24 ergeben.

Zur besseren Übersichtlichkeit werden in der Tab. 10 „reduzierte“ Werte der lichtelektrischen Ströme $\Delta i/L$ angegeben, wobei Δi Mittelwerte aus den entsprechenden Werten der Tab. 9 sind. Natürlich darf diesen Mittelwerten keine

Tabelle 10.

$V =$	+0,36	+0,26	-0,16	+0,04	-0,04	L
$\frac{\Delta i}{L} =$	7,6	25,8	61,5	106	135,6	1
„ =	7,3	25,8	57,2	92,6	118,1	3,1
„ =	5,7	19,6	48,4	74,1	100,3	9,24
$\frac{\Delta i_{L=9,24}}{\Delta i_{L=1}} =$	6,88	7,02	6,47	6,46	6,83	

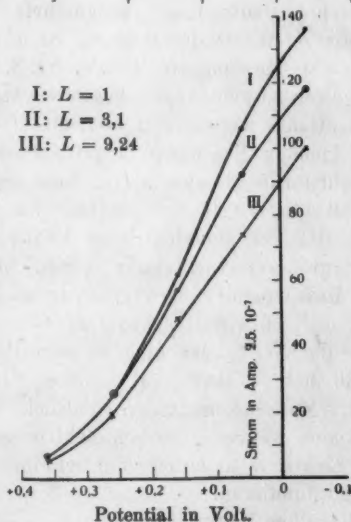


Fig. 9.

große Genauigkeit zugeschrieben werden. Die erhaltenen „reduzierten“ Charakteristiken sind in der Fig. 9 graphisch dargestellt. Bei strenger Proportionalität zwischen Δi und der Lichtstärke L müßten diese drei Kurven zusammenfallen. Man sieht, daß der lichtelektrische Strom bei zunehmender Lichtstärke

langsamer zunimmt als es bei Gültigkeit des Proportionalitätsgesetzes sein würde. Diese Abweichung beträgt bei niedrigen Elektrodenpotentialen beim Übergang von $L = 1$ zu $L = 3,1$ etwa 10–15 Proz. und beim Übergang von $L = 3,1$ zu $L = 9,24$ weitere 15–20 Proz.

In der vierten Zeile der Tab. 9 sind Verhältnisse der Δi -Werte bei $L = 9,24$ und $L = 1$ angegeben. Während die Lichtstärke im Verhältnis von 9,24 zu 1 zugenommen hat, vergrößerte sich Δi durchschnittlich im Verhältnis von 6,6 zu 1.

Gewisse Aufschlüsse über die Ursache dieses Zurückbleibens des lichtelektrischen Stromes hinter der Lichtstärke ergeben sich aus einer näheren Betrachtung der Tab. 9. Es fällt hier auf, daß die Messung Nr. 5 bedeutend niedrigere Werte von Δi lieferte, als die unmittelbar ihr vorangehende unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Messung Nr. 4. Ebenso sind die Δi -Werte der Messung Nr. 8 bzw. Nr. 9 niedriger als die der Messung Nr. 4 bzw. Nr. 3. Es ist weiter auffällig, daß diese Abweichungen besonders stark bei höheren Elektrodenpotentialen waren, daß hier die Δi -Werte bei den nacheinanderfolgenden Messungen sogar schneller als proportional der Lichtstärke abnahmen (vgl. besonders Nr. 8 und 9 bei $V = +0,36$ bis $+0,17$ Volt). Dies läßt sich dahin zusammenfassen, daß der lichtelektrische Effekt durch eine bei gleicher oder größerer Lichtstärke ausgeführte unmittelbar vorangehende Messungsreihe herabgedrückt wird und dabei besonders stark bei höheren Elektrodenpotentialen. Dagegen zeigt die Messung Nr. 6, der eine längere Pause vorangeht, bei $V = +0,36$ und $+0,26$ Volt höhere Δi -Werte als die Messung Nr. 5. Man bekommt den Eindruck, daß gewisse Ermüdungsstoffe sich während der lichtelektrischen Messungen in der Nähe der Elektrode anhäufen und bei einer längeren Pause allmählich wegdiffundieren.

17. Ist die obige Vorstellung richtig, so sollte es möglich sein, durch eine rasche Bewegung der Flüssigkeit oder der empfindlichen Elektrode die „ermüdenden“ Stoffe zu entfernen und dadurch die Empfindlichkeit der Elektrode wieder heben. Zu diesem Zweck wurde die Elektrode in oben erwähnter Weise (vgl. p. 860) mit einem Motor gekoppelt, durch welchen sie in eine rasche auf- und niedersteigende Bewegung versetzt

werden konnte. Es wurden Messungen bei zwei Lichtstärken ($L = 1$ und $L = 9,23$) für zwei Potentialwerte der Elektrode ($V = + 0,26$ und $0,16$ Volt) bei ruhender und bewegter Elektrode durchgeführt (Tab. 11).

Tabelle 11.

27./VI. 1918. Elektrode Nr. 5. Zelle Nr. 2. $\frac{1}{20}$ -norm. NaCl-Lösung.
100 kerzige Lampe in 25 cm ($L = 1$) und 25 cm ($L = 9,23$) Entfernung.

N	L		V = + 0,26 + 0,16		t
1	1	ruh.	$\Delta i = 42,9$	65,5	} $11^h 2' - 11^h 30'$
2	1	bew.	" = 45,2	65	
3	9,23	ruh.	" = 338,4	525,6	} $11^h 35' - 12^h 6'$
4	9,23	bew.	" = 372,5	537,5	
5	9,23	ruh.	" = 317,1	516,7	$3^h 19' - 3^h 35'$
6	9,23	bew.	" = 366,3	524,3	$3^h 44' - 4^h 2'$
7	9,23	ruh.	" = —	467,1	$3^h 13' - 4^h 16'$
8	9,23	bew.	" = —	526,5	$4^h 17' - 4^h 25'$
9	9,23	ruh.	" = 270,5	—	$4^h 31' - 4^h 36'$
10	9,23	bew.	" = 361,5	—	$4^h 37' - 4^h 42'$
11	1	ruh.	" = 40,7	—	$4^h 50' - 4^h 55'$
12	1	bew.	" = 44,5	—	$4^h 55' - 5^h 2'$

Diese Messungen zeigen, daß der lichtelektrische Strom bei der großen Lichtstärke ($L = 9,23 = \text{rund } 1600 \text{ Meterkerzen}$) im Falle einer bewegten Elektrode stärker ist als bei einer ruhenden. Die Differenz beträgt bei $V = + 0,26$ Volt (Messungen Nr. 3 und 4) ca. 10 Proz. und bei $V = 0,16$ Volt ca. 2 Proz. Bei wiederholten Messungen nimmt diese Differenz zu, da die ruhende Elektrode fallende Stromwerte liefert, während die Abnahme von Δi bei der bewegten Elektrode relativ gering ist. Man vergleiche die Messungen Nr. 3, 5, 8 einerseits und Nr. 4, 6, 10 andererseits. Bei $V = + 0,26$ Volt hat Δi bei ruhender Elektrode von 338,4 auf 270,5 abgenommen (um ca. 20 Proz.), dagegen bei bewegter Elektrode nur von 372,5 auf 361,5 (ca. 3 Proz.) Bei $V = + 0,16$ Volt beträgt die Schwächung des Effektes 11 Proz. bei ruhender und 2 Proz. bei bewegter Elektrode (Messungen Nr. 3,7 bzw. 4,8).

Daraus geht hervor, daß die Ursache der „Ermüdung“ einer empfindlichen Elektrode bei wiederholter starker Belichtung sich durch kräftiges Rühren der angrenzenden Flüssigkeit entfernen

läßt; folglich ist diese Ursache in der Veränderung der Zusammensetzung der angrenzenden Flüssigkeit zu suchen.

Aus den Messungen Nr. 9 und 11 bzw. 10 und 12 erhalten wir $\frac{i_L = 9,23}{i_L = 1} = 6,65$ bei ruhender und 8,12 bei bewegter Elektrode.

Bei einer bewegten Elektrode ist die Abweichung von der Proportionalität zwischen dem lichtelektrischen Strom und der Lichtstärke geringer als bei einer ruhenden.

Das günstigste Resultat in dieser Hinsicht ergibt sich aus den Messungen Nr. 2 und 4; hier ist bei $V = +0,16$

$$\frac{i_L = 9,23}{i_L = 1} = 8,27.$$

Ein Teil der Abweichung von der Proportionalität ist demnach zweifellos auf die Änderung der Zusammensetzung der Grenzschicht zwischen Elektrode und Lösung zurückzuführen. Da aber die nächstanliegende Molekularschicht sich durch Rühren nicht vollkommen entfernen läßt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß auch diese noch vorhandene Abweichung in gleicher Weise entsteht, wie der übrige Teil. Dies folgt schon daraus, daß die Messung Nr. 9 eine starke Abnahme von Δi im Vergleich zu Nr. 5 aufweist, obgleich die Flüssigkeit bei der vorhergehenden Messung Nr. 8 bewegt wurde. Auch die allmähliche wenn auch geringe Abnahme von Δi bei bewegter Elektrode spricht dafür. Offenbar wurden die Ermüdungsstoffe durch das Rühren nicht vollkommen aus der Nähe der Elektrode entfernt. Abgesehen von diesen störenden Einflüssen läßt sich aus unseren Messungen auf eine Proportionalität zwischen dem lichtelektrischen Strom und der Lichtstärke schließen.

§ 18. Die Wirkungsweise der Ermüdung hervorrufenden Schicht wird aus dem folgenden Versuch ersichtlich.

Nach der Messungsreihe Nr. 9 der Tab. 9 sollte der Einfluß einer andauernden Belichtung studiert werden. Die Elektrode wurde bei $V = +0,06$ Volt aus der Entfernung von 25 mm durch die 100 kerzige Lampe belichtet ($L = 9$). Bei der ersten Messung ergab sich nach einer halben Minute Bestrahlung eine Stromzunahme Δi von $705 \cdot 2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp. (vgl. Tab. 9). Der Strom stieg während der nächsten

$2\frac{1}{2}$ Minuten um 19,5 Skalenteile, fing dann an zu fallen und nahm während der weiteren sieben Minuten um etwa 49,5 Skalenteile ($\times 2,5 \cdot 10^{-7}$ Amp.) ab. Die Elektrode blieb die nächsten fünf Minuten im Dunkeln; bei der nächstfolgenden Bestrahlung ergab sich die in der Fig. 10 (Kurve I) dargestellte Messung. Der Strom nahm während der ersten halben Minute Bestrahlung um 576 Skalenteile (gegen 685 der Tab. 9) zu, befand sich aber schon im Fallen und nahm während der

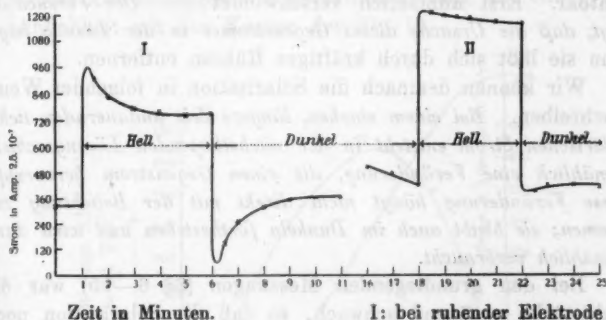


Fig. 10.

nächsten $5\frac{1}{2}$ Minuten um weitere 159 Skalenteile ab. Im Augenblick der Abdunkelung fiel der Strom unter den ursprünglichen Dunkelwert; dieser negative Strom lag nach einer halben Minute um 187,5 Skalenteile unter Dunkelstrom, nahm dann allmählich ab und nach 2—3 Minuten erhielt man die ursprüngliche Dunkelstromstärke annähernd wieder.

Als die Elektrode dann in Bewegung versetzt wurde, bekamen wir einen wesentlich verschiedenen Stromverlauf (Kurve II). Zunächst war die Stromzunahme nach einer halben Minute Bestrahlung gleich 843 Skalenteilen, um 47 Proz. mehr als bei der Kurve I. Dann war die Stromabnahme während der nächsten $3\frac{1}{2}$ Minuten relativ gering (54 gegen 180 bei I) und konnte eventuell zum Teil auf die Rechnung der abnehmenden i_D -Werte gesetzt werden, da hier ein konstanter Endwert in i_D nicht abgewartet wurde. Bei Abdunkelung betrug der negative Strom höchstens 30 Skalenteile (gegen 187 bei I).

Die Stromabnahme bei einer andauernden Belichtung und Auftreten eines negativen, allmählich fallenden Stromes beim Abdunkeln bezeichnete Luggin als *Solarisation*, und wir wollen diese Bezeichnung im folgenden beibehalten. Man ersieht sofort, daß die Solarisation in einem Gegenstrom besteht, der bei Belichtung bis zu einem Grenzwert anwächst. Im Augenblick der Abdunkelung verschwindet der lichtelektrische (positive) Strom sofort und der Gegenstrom wird als ein negativer Strom sichtbar. Erst allmählich verschwindet er. *Der Versuch II zeigt, daß die Ursache dieses Gegenstromes in der Lösung liegt, denn sie läßt sich durch kräftiges Rühren entfernen.*

Wir können demnach die Solarisation in folgender Weise beschreiben. *Bei einem starken, längere Zeit andauernden lichtelektrischen Strom entsteht in der nächstliegenden Lösungsschicht allmählich eine Veränderung, die einen Gegenstrom hervorruft. Diese Veränderung hängt nicht direkt mit der Belichtung zusammen; sie bleibt auch im Dunkeln fortbestehen und wird dann allmählich verbraucht.*

Bei den grundlegenden Messungen (§§ 6—15) war die Lichtstärke genügend schwach, so daß die Solarisation noch wenig zur Geltung kam.

§ 19. Das Gesetz des linearen Abfalls des lichtelektrischen Stromes bei zunehmendem Elektrodenpotential ist nur in erster Annäherung gültig. Trägt man als Abszissen die V -Werte, als Ordinaten die $d\Delta i/dV$ auf, so erhält man eine Kurve wie die Kurve II der Fig. 11. Sie ist abgeleitet aus einer lichtelektrischen Charakteristik, die als Kurve I in derselben Figur angegeben ist. Die Versuchsbedingungen waren: eine vorher nicht benutzte Elektrode in $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl-Lösung, eine 100 kerzige Lampe in 28 cm Entfernung, Zelle Nr. 2. Δi variiert hier am schnellsten in der Nähe von $V = +0,2$ Volt, bei den höheren Potentialen nimmt Δi viel langsamer ab als bei einem linearen Abfall sein sollte. Bei wiederholten Messungen nähert sich die Charakteristik dem linearen Verlauf, indem die Δi -Werte bei hohen V durch die Solarisation heruntergedrückt werden (vgl. § 17). Doch kann man in allen unseren Messungen ein ähnliches Verhalten, wenn auch weniger deutlich ausgesprochen, wiederfinden. In den Messungen der Tab. 4 erreicht $d\Delta i/dV$ ein Maximum zwischen $V = +0,26$

und $+0,16$ Volt und übersteigt dabei um etwa 15 Proz. den mittleren Wert von $d\Delta i/dV$ im Bereiche von $V = +0,36$ bis $+0,06$ Volt. Aus den Messungen der Tab. 6 läßt sich auch ein Maximum von $d\Delta i/dV$ etwa zwischen $V = +0,36$ und $+0,26$ Volt ersehen. Doch sind bei den letzten Messungen die Abweichungen vom linearen Abfall gering. Die in der Tab. 6 weggelassenen Kurven Nr. 1 und 2, die als Vormessungen zur „Reinigung“ der Elektrode dienten (vgl. § 5) zeigten größere Abweichungen vom geradlinigen Gang und eine größere Ähnlichkeit mit den Kurven der Fig. 11.

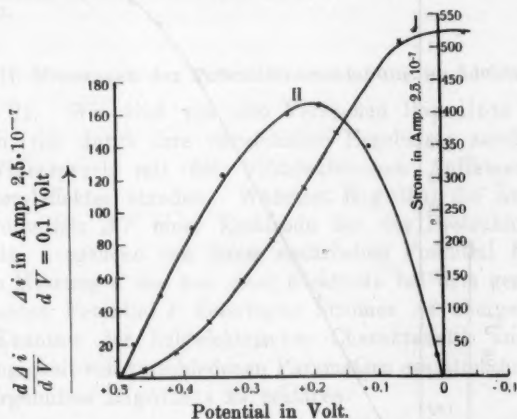


Fig. 11.

§ 20. Wir haben noch einige orientierenden Versuche zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten des lichtelektrischen Stromes ausgeführt.

Die Zelle Nr. 2 wurde zunächst in einem von unten heraufgeschobenen Becherglas mit entsprechend vorgewärmtem oder gekühltem Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht; die Lösung wurde durchgerührt, das Wasserbad entfernt und die Temperatur und Δi möglichst gleichzeitig gemessen. Während der Messung von Δi änderte sich die Temperatur der Lösung um höchstens $0,3^\circ \text{C}$. Unter den Versuchsbedingungen: Zelle Nr. 2 Elektrode Nr. 16, $V = +0,16$ Volt, $\frac{1}{8}$ -norm. NaCl-Lösung, Lichtstärke $L = 1$ wurde

$\frac{i + 25^{\circ}\text{C.}}{i + 15^{\circ}\text{C.}} = 1,18; 1,2; 1,21 = \text{Mittel } 1,2$
erhalten.

Es ergibt sich für den lichtelektrischen Strom ein Temperaturkoeffizient von gleicher Größenordnung, wie er sonst bei den photochemischen Reaktionen¹⁾ gefunden wurde.

Die Messungen erstrecken sich auf den Temperaturbereich von $+4^{\circ}\text{C.}$ bis ca. $+50^{\circ}\text{C.}$ Eine solche Messungsreihe ist

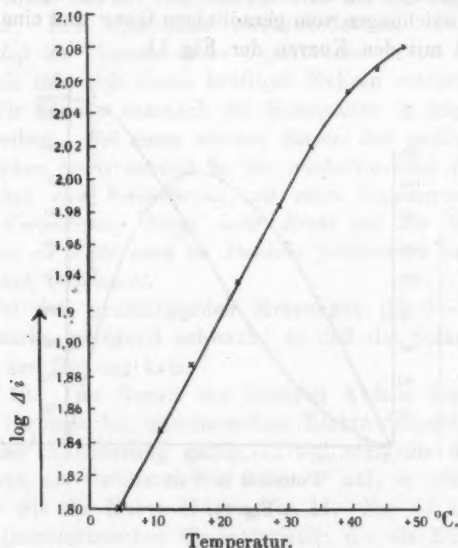


Fig. 12.

in der Fig. 12 dargestellt, wobei die Temperaturen der Abszissen und die gewöhnlichen Logarithmen von Δi als Ordinaten aufgetragen sind. Bei einem konstanten Temperaturkoeffizienten würde sich eine Gerade ergeben, wie sie auch zwischen $+4^{\circ}$ und $+35^{\circ}\text{C.}$ erhalten wurde. Bei den höheren Temperaturen scheint der Temperaturkoeffizient abzunehmen. Diese Beobachtung, die sich bei allen unseren Messungen ergab, kann für die theoretische Deutung der Vorgänge von Wichtigkeit

1) E. Goldberg, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie, Photochemie und Photophysik 4. p. 107. 1906.

sein. Es wäre möglich, daß der gefundene Temperaturkoeffizient sich nicht auf die primäre Lichtreaktion bezieht, sondern erst durch die Beeinflussung des sekundären der Trennung von Ladungen entgegenwirkenden Vorgangs zustande kommt, daß der Temperatureinfluß Δi nur bis zu einem gewissen Grenzwert (Sättigungswert) zu steigern vermag; der letztere könnte sich unabhängig von der Temperatur erweisen. Zur Entscheidung dieser Frage müßte man vollständige Charakteristiken bei verschiedenen Temperaturen messen. Auch diese Messungen sollen bei einer späteren Gelegenheit nachgeholt werden.

II. Messungen der Potentialverschiebung im Lichte.

§ 21. Wir sind von den Versuchen Rigollots ausgegangen, die durch ihre verwickelten Ergebnisse anscheinend im Widerspruch mit der lichtelektrischen Auffassung des Becquereleffektes standen. Während Rigollot die Änderung des Potentials ΔV einer Elektrode bei der Bestrahlung bestimmte, ausgehend von ihrem natürlichen Potential V_0 , sind wir zu Messungen des von einer Elektrode bei dem gegebenen konstanten Potential V lieferbaren Stromes Δi übergegangen. Die Kenntnis der lichtelektrischen Charakteristik und ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Parametern gestattet uns jetzt, die Ergebnisse Rigollots zu erklären.

Das Potential einer empfindlichen Elektrode steigt bei Bestrahlung von dem natürlichen Wert V_0 bis zu einem Wert V , bei welchem die Aufladungsgeschwindigkeit und die Depolarisationsgeschwindigkeit sich das Gleichgewicht halten. Die Aufladungsgeschwindigkeit wird bei einem gegebenen V durch den entsprechenden Wert Δi_V unserer lichtelektrischen Charakteristik bestimmt. Über die anodische Depolarisationsgeschwindigkeit von Kupferoxydelektroden liegt noch kein ausreichendes Zahlenmaterial vor. Um einen mindestens qualitativen Überblick zu erhalten, nehmen wir an, daß diese der Differenz zwischen dem Potential V und dem natürlichen Potential V_0 der Elektrode proportional ist. Daß diese Annahme bis zu einem gewissen Wert von $V - V_0$ den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, könnte man aus dem Verlauf

der Kurve der kathodischen Depolarisation (Kurve Nr. III) in der Fig. 3 schließen.

In der Fig. 13 stellt die Kurve I die lichtelektrische Charakteristik dar und die Kurve II die anodische Depolarisationscharakteristik. Die Ordinaten der Kurve I entsprechen der

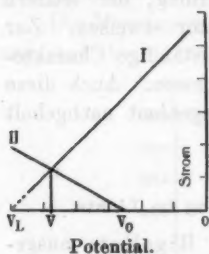


Fig. 13.

in der Zeiteinheit an die Elektrode abgegebenen positiven Elektrizitätsmenge und die Ordinaten der Kurve II der in der Zeiteinheit durch die Depolarisation weggeführten Elektrizitätsmenge, so daß die Abszisse des Schnittpunktes beider geraden Kurven das Grenzpotential V liefert, bis zu welchem die Potentialsteigerung im Lichte fortschreiten kann. Bezeichnet man die Winkelkoeffizienten der Geraden I durch a ,

und der Geraden II durch b , dann ist

$$y = (V - V_0) b = (V_L - V) a;$$

$$V = \frac{a V_L + b V_0}{a + b} \quad \text{und}$$

$$(1) \quad \Delta V = V - V_0 = \frac{a (V_L - V_0)}{a + b}.$$

Als V_L (das lichtelektrische Potential) bezeichnen wir die Abszisse des Schnittpunktes des geradlinigen Teiles der Charakteristik mit der Abszissenachse, die, wie man es aus der Fig. 9 entnehmen kann, sich bei Änderung der Lichtstärke kaum ändert. Die Konstante der Aufladungsgeschwindigkeit a ist nach den Ergebnissen des § 17 proportional der Lichtstärke zu setzen:

$$(2) \quad a = c L.$$

Die Potentialsteigerung bei Belichtung soll nach der Gleichung (1) bei konstanter Lichtstärke ($a = \text{const.}$) und Depolarisationsgeschwindigkeit ($b = \text{const.}$) der Differenz zwischen dem lichtelektrischen Potential V_L und dem natürlichen Potential der Elektrode proportional sein.

§ 22. Wir haben versucht, die Abhängigkeit ΔV von V_0 experimentell zu prüfen.

Das natürliche Potential V_0 wird durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Abgabe und Wegnahme von Ladungen an der Elektrode bestimmt. Bei einem abweichenden Potential V' überwiegt einer dieser Vorgänge; wird diese Differenz durch einen polarisierenden Strom kompensiert, so ist V' , solange der polarisierende Strom konstant gehalten wird, sozusagen als ein neues „natürliches“ Potential zu betrachten.

Wir haben demnach zur Prüfung der obigen Beziehung (1) die Elektrode durch einen Dunkelstrom i_D auf das Potential V' polarisiert und diese Stromstärke *auch während der Belichtung konstant gehalten*. Bei der Belichtung nimmt V' um einen Betrag $\Delta V'$ zu, der durch Kompensation am Meßdraht (M.D.) unter Verwendung des Kapillarelektrometers als \emptyset Nullinstrumentes gemessen wurde (vgl. Fig. 1). Die Belichtungsstärke war von der Größenordnung von 1000 Meterkerzen (als Lichtquelle diente eine Projektions-Nernstlampe). Die Elektrode befand sich in einer 5 Proz. KNO_3 -Lösung. Die Ergebnisse sind in der Tab. 12 (Fig. 14) angegeben. Man sieht daraus, daß die durch Bestrahlung hervorgerufene Potentialänderung $\Delta V'$ mit abnehmendem V' sehr annähernd linear zunimmt.

Das Verhältnis $a/a+b$ ergibt sich aus dieser Messung zu

$$\frac{a}{a+b} = \text{ca. } 0,81; \text{ daraus } b = 0,23 a.$$

Tabelle 12.

9./I. 1912.

V' in Volt	$\Delta V'$ in Volt	i in Amp. $2,5 \cdot 10^{-6}$
+0,523	+0,047	0
+0,476	+0,072	2
+0,376	+0,156	3,6
+0,276	+0,242	5,1
+0,176	+0,328	6,8
+0,076	+0,406	10,8
-0,024	+0,472	26,3

Die Verhältnisse lagen hier dank der großen Lichtstärke insofern günstig, als b klein im Vergleich zu a war und folglich geringe Änderungen von b das Resultat kaum beeinflusst hätten. Die größte hierbei gemessene Potentialänderung der Elektrode im Lichte war 0,47 Volt.

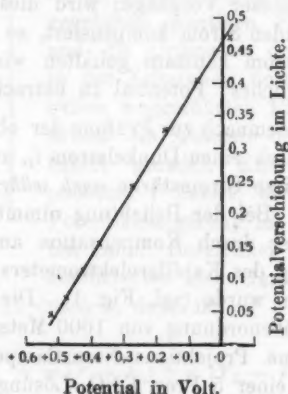


Fig. 14.

Bei den Messungen Rigollots war die Lichtstärke etwa 100mal geringer als bei den letzteren Messungen, während die Depolarisationsgeschwindigkeit b wahrscheinlich von der gleichen Größenordnung war wie bei uns. Im Nenner der Formel (1) wird dadurch a klein im Vergleich zu b , und man erhält den einfacheren Ausdruck

$$(3) \quad \Delta V = \frac{a}{b} (V_L - V_0) = \frac{cL}{b} (V_L - V_0),$$

den wir bei der folgenden Besprechung der Ergebnisse Rigollots benutzen wollen.

§ 23. a) Verschiedene Elektrolyte. Schon Luggin¹⁾ bemerkte, daß die Verschiedenheit der ΔV -Werte bei verschiedenen Elektrolyten in Messungen Rigollots durch Verschiebung

1) „Luggin III“ p. 25.

des natürlichen Potentials bedingt sein könnte. Bei gelegentlichen Messungen nach dieser Richtung konnten wir diese Vermutung bestätigen. So nahm z. B. bei 1 Proz. Lösungen von KNO_3 , K_2SO_4 und $\text{KJ} - V_0$ in der angegebenen Reihenordnung ab und ΔV zu. Bei einer anderen Messung erhielten wir:

(Zelle Nr. 2, Elektrode Nr. 9 $L = 1$)

bei $\frac{1}{5}$ -norm. NaCl	NaHCO_3	Na_2SO_4	NaNO_3
V_0	+0,400	+0,422	+0,496
ΔV	24,2	21,1	11,7
			11,8 Millivolt

b) Verschiedene Konzentrationen. Rigollot findet beim Übergang von einer 1 Proz. (= ca. $\frac{1}{5}$ -norm.) zu einer 5 Proz. (= ca. 1-norm.) Lösung von NaCl eine Steigerung von ΔV von 59 auf 104; aus der Tab. 4 ersieht man, daß V_0 dabei von +0,36 Volt auf +0,26 Volt abnimmt. In ähnlicher Weise entspricht der von Rigollot gefundenen Zunahme von ΔV bei konzentrierten K_2SO_4 -Lösungen eine Abnahme von V_0 . Eine Ausnahme bildet nur die NaJ Lösung, bei welcher ΔV bei zunehmender Konzentration rasch abnimmt, obgleich V_0 sich zu niedrigeren V -Werten verschiebt. Da aber das J -Ion sich sehr leicht reduziert und als anodischer Depolarisator wirken kann (vgl. § 14), wird in diesem Fall bei zunehmender Konzentration die Depolarisationsgeschwindigkeit b vergrößert, so daß auch in diesem Fall die Änderung von ΔV eine Erklärung in unserer Formel (3) findet.

c) Temperaturkoeffizient. Rigollot findet einen negativen Temperaturkoeffizient für V ; in 1 Proz. NaCl -Lösung war z. B.:

$$\frac{V_{T+10^\circ}}{V_T} = 0,81 \text{ (zwischen } T = +13,6^\circ \text{ C. und } 40^\circ \text{ C.)}$$

Wir haben oben gefunden, daß Δi einen positiven Temperaturkoeffizient hat

$$\frac{i_{+25^\circ}}{i_{+15^\circ}} = 1,2.$$

Die anodische Depolarisationsgeschwindigkeit wird bei Steigerung der Temperatur wohl bedeutend rascher zunehmen.

Wir haben für die kathodische Depolarisationsgeschwindigkeit während der Messungen des § 20 den Wert

$$\frac{i_D \text{ bei } 25^\circ}{i_D \text{ bei } 15^\circ} = \text{ca. } 1,4$$

gefunden.

Es nimmt demnach in der Gleichung

$$V = \frac{a}{b} (V_L - V_0)$$

bei zunehmender Temperatur b rascher als a zu, woraus sich der negative Temperaturkoeffizient bei Rigollot erklärt.

§ 24. d) Lichtstärke. Rigollot findet bei Änderung der Lichtstärke im Bereiche 1—16 eine sehr gute Proportionalität zwischen ΔV und L , was in Übereinstimmung mit unserer Gleichung (3) steht. Bei größeren Lichtstärken wäre aber a im Nenner der Formel (1) gegen b nicht zu vernachlässigen gewesen, folglich

$$\Delta V = \frac{cL(V_L - V_0)}{cL + b}$$

und die Proportionalität müßte aufhören. Tatsächlich findet auch Rigollot, daß bei großen Lichtstärken ΔV hinter L zurückbleibt.

e) Schließlich müssen wir noch den Einfluß der Stärke der oxydierten Schicht (die nach ihrem Farbenton beurteilt wird) auf ΔV in Messungen Rigollots erwähnen. Es ist selbstverständlich, daß der Effekt, da reines Kupfer keine merkliche Empfindlichkeit besitzt, beim fortschreitenden Oxydieren zunächst ansteigen muß. Rigollot gibt außerdem an, daß der Effekt beim Übergang von den durch „drittes Violett“ gekennzeichneten Schichten zu ganz schwarzen von 194 auf 7 gefallen ist. Wir haben Elektroden, deren Schichten gelblich-braun, violett-braun und schließlich ganz schwarz (erhalten durch Rotglühen) waren, unter gleichen Bedingungen miteinander verglichen und haben dabei nur ganz geringe Differenzen zwischen den ΔV -Werten erhalten. Die natürlichen

Potentiale dieser Elektroden waren auch wenig verschieden (etwa zwischen $+0,36$ und $+0,40$ Volt in $\frac{1}{\%}$ -norm. NaCl-Lösung). Wir glauben deshalb, daß die letzte Angabe Rigollots durch irgendeinen Nebenumstand bedingt war, etwa dadurch, daß V_0 der stark oxydierten Elektrode sehr hoch war. Es kommt manchmal vor, daß die Elektroden, besonders wenn sie vorher in verschiedenen Lösungen benutzt wurden, anomale V_0 -Werte aufweisen; es wurden dann auch entsprechend veränderte ΔV -Werte beobachtet.

Schluß.

Um einer Verbindung zwischen den photochemischen und den lichtelektrischen Erscheinungen den Weg anzubahnen, haben wir den Becquereleffekt an oxydierten Kupferelektroden studiert in der Hoffnung, hierbei einfache Gesetzmäßigkeiten zu finden, die aus einer vermutlichen Verwandtschaft zwischen dem Becquerel- und dem Hallwachs-Lenardeffekt zu erwarten waren. Die unter diesem Gesichtspunkte ausgewählte Methode der lichtelektrischen Charakteristik hat es ermöglicht, den Einfluß einzelner in Betracht kommender Parameter auf den Becquereleffekt in einfacher Weise zu ermitteln und hat zu den in der Zusammenfassung einzeln aufgezählten Ergebnissen geführt. Die Art der Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes vom Elektrodenpotential und seine Unabhängigkeit von der Zusammensetzung des umgebenden leitenden Mediums sind als die wichtigsten zu bezeichnen.

In bezug auf die Solarisation, durch welche die einfachen Verhältnisse beim Becquereleffekt oft verschleiert werden, haben wir die Erkenntnis gewonnen, daß die Quelle der Solarisation außerhalb der empfindlichen Schicht liegt und diese Erscheinung dadurch einem weiteren Studium zugänglich gemacht.

Es war dann nicht schwierig, die verwickelten Formen der Beeinflussung des Becquereleffektes durch verschiedene Parameter, die in älteren Arbeiten bei Messungen der Potentialänderungen im Lichte vorkamen und einer Theorie des Becquereleffektes hindernd im Wege standen, in ihre Komponenten zu zerlegen. In der nächstfolgenden Abhandlung soll

der Versuch gemacht werden, die gewonnenen Ergebnisse zur Festlegung der Grundlinien einer lichtelektrischen Theorie des Becquereleffektes zu verwenden.

Zusammenfassung.

I. Es wurden lichtelektrische Ströme von oxydierten Kupferelektroden bei konstant gehaltenem Elektrodenpotential gemessen und ihre Abhängigkeit vom Potential der Elektrode (die lichtelektrische Charakteristik) ermittelt.

Es hat sich ergeben:

1. Der lichtelektrische Strom nimmt bei abnehmendem Elektrodenpotential (zwischen $+0,46$ und $+0,06$ Volt) annähernd linear zu, bleibt bei Potentialen unterhalb 0 Volt annähernd konstant (Sättigungsstrom). Das Potential vom Quecksilber in der 1-norm. Kalomel-Normalelektrode wurde dabei gleich $+0,56$ Volt gesetzt.

2. Die lichtelektrische Charakteristik ist von der Konzentration des Elektrolyten (zwischen $\frac{1}{30}$ und 1 Mol NaCl pro Liter) unabhängig.

3. Die lichtelektrische Charakteristik ist in neutralen Lösungen von Chloriden, Bromiden, Sulfaten und wohl auch Nitraten von Alkalien und Erdalkalien vom Elektrolyt unabhängig.

4. Bei Änderung des Lösungsmittels (Wasser-Methylalkohol) bleibt der lichtelektrische Strom unverändert; er wird durch die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums nicht beeinflusst.

5. Bei Stromstärken, die weit unter dem Sättigungswert liegen, ist der lichtelektrische Strom ein äußerst empfindliches Reagens auf H-Ionen, die als Sensibilisatoren wirken.

6. Eine analoge Wirkung wurde bei Lösungen von Zink und Cadmiumsulfat und einigen anderen festgestellt. Der Sättigungsstrom blieb ebenso stark wie in NaCl-Lösung.

7. Bei einer andauernden oder wiederholten starken Belichtung nimmt der lichtelektrische Strom ab, beim Abdunkeln entsteht ein negativer Strom und fällt allmählich auf Null ab (Ermüdung, Solarisation).

8. Die Solarisation wurde zum großen Teil beseitigt durch kräftiges Rühren der angrenzenden Flüssigkeit. Sie wird durch eine dem Effekt entgegenwirkende Schicht in der Lösung hervorgerufen.

9. Das Verhältnis des lichtelektrischen Stromes zur Beleuchtungsstärke nimmt bei wachsender Beleuchtung ab. Bei kräftigem Rühren der Lösung wird eine größere Annäherung an die Proportionalität zwischen der Stromstärke und der Beleuchtungsstärke erreicht. Die vorkommende Abweichung ist durch Bildung einer entgegenwirkenden Schicht bedingt.

10. Bei Steigerung der Temperatur von $+15^{\circ}\text{C.}$ auf $+25^{\circ}\text{C.}$ wächst der lichtelektrische Strom im Verhältnis 1,2 zu 1.

II. 1. Es wurde ein Zusammenhang zwischen der Potentialänderung im Lichte und dem Anfangspotential der Elektrode abgeleitet.

2. Es wurde die Potentialänderung an einer belichteten polarisierten Elektrode bei konstant gehaltenem Strom gemessen und eine sehr annähernd lineare Beziehung zwischen der Änderung des Potentials im Lichte und dem Anfangspotential der Elektrode festgestellt.

3. Es wurde gezeigt, daß die Abhängigkeit des Effektes vom Elektrolyt und von der Konzentration in den lichtelektrischen Potentialmessungen Rigollots in erster Linie durch die Verschiebung des Anfangspotentials bedingt ist. Die Abnahme des Effektes bei zunehmender Konzentration der Jodionen ist auf die depolarisierende Wirkung der Jodionen zurückzuführen. Der negative Temperaturkoeffizient der Potentialänderung im Lichte ist durch den überwiegenden Temperaturkoeffizienten der Depolarisation bedingt.

Die hier beschriebenen Versuche sind im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei uns auch an dieser Stelle gestattet Hrn. Geheimrat Prof. O. Wiener für sein lebenswürdiges Entgegenkommen unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Die Ergebnisse von § 6 bis 10 wurden bei den im Physikalischen Laboratorium der Universität Kiew ausgeführten Vorversuchen erhalten und in der Sitzung der Kiewer Physikalisch-chemischen Gesellschaft im Februar 1911 mitgeteilt. Wir sind Hrn. Prof. Kossonogow für die bereitwillige Gewährung von Hilfsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikal. Institut der Universität, im März 1914.

(Eingegangen 5. April 1914.)

3. *Zur Theorie des Becquereleffektes. II.*
Grundzüge einer lichtelektrischen Theorie des
Becquereleffektes;
von A. Goldmann.

§ 1. In der lichtelektrischen Charakteristik haben wir eine Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes vom Potential der Elektrode kennen gelernt, die sich in vielerlei Hinsicht als eine Invariante des Becquereleffektes erweist.¹⁾ Es soll versucht werden, daraus weitere Schlüsse zu ziehen.

a) Da der lichtelektrische Strom beim Wechsel des Lösungsmittels, bei Änderung der Konzentration des Elektrolyten und auch beim Wechsel des Elektrolyten invariant bleibt, so ist die Quelle des lichtelektrischen Stromes nicht in einer Wechselwirkung zwischen der Oxydschicht und der Lösung bei der Bestrahlung zu suchen; es muß vielmehr die Oxydschicht selbst als Quelle dienen.

b) Der lichtelektrische Strom bleibt invariant bei verschiedenen Elektroden mit ungleich dicken Oxydschichten; folglich muß er seinen Ursprung in der äußersten Oberflächenschicht des Oxyds haben.

c) Der lichtelektrische Strom bleibt invariant während einer andauernden Bestrahlung und führt der Elektrode positive Ladungen zu; der Effekt muß deshalb in einer während der Bestrahlung mit konstanter Geschwindigkeit vor sich gehenden Abtrennung der negativen Ladungen aus der Oberfläche der Elektrode bestehen.

d) Der lichtelektrische Strom hängt vom Potentialsprung Elektrode—Lösung in der Weise ab, daß bei Erniedrigung des Potentials der Elektrode ein Grenzwert der Stromstärke erreicht wird, der bei weiter sinkendem Potential konstant bleibt. Dieser Grenzwert war in allen Lösungen, sofern er

1) A. Goldmann u. J. Brodsky, Ann. d. Phys. 44. p. 849. 1914.

überhaupt erreicht werden konnte, gleich. Man wird diesen Grenzwert als einen Sättigungswert auffassen, der die Menge der in der Zeiteinheit von der Elektrode im primären Vorgang abgetrennten negativen Ladungen mißt.

e) Bei Steigerung des Elektrodenpotentials wird der lichtelektrische Strom in einer durch die lichtelektrische Charakteristik gegebenen Weise geschwächt. Da das steigende Elektrodenpotential dem Entweichen negativer Ladungen entgegenwirken muß, so ist die Abnahme des lichtelektrischen Stromes wohl auf einen Rückstrom von negativen Ladungen zur Elektrode zurückzuführen.

f) Der lichtelektrische Strom nimmt proportional der Lichtstärke zu; folglich ist die Zahl der in der Zeiteinheit abgetrennten Ladungen der Lichtstärke proportional.

Diese Merkmale zeigen einen durchgreifenden Parallelismus zwischen dem Becquereffekt an Kupferoxydelektroden und dem gewöhnlichen lichtelektrischen Effekt (Hallwachs-Lenard-Phänomen). Es erscheint uns deshalb die Annahme berechtigt, daß die Abtrennung von negativen Ladungen als eine Emission von Elektronen mit gewissen Anfangsgeschwindigkeiten aufzufassen ist.

Die Versuchsbedingungen beim Becquereffekt unterscheiden sich von denen beim Hallwachs-Lenard-Effekt zunächst dadurch, daß Elektronen beim Austritt in ein relativ sehr starkes Feld einer Doppelschicht gelangen, dann auch dadurch, daß Elektronen in ein *leitendes* Medium austreten und nicht an einer zweiten Elektrode aufgefangen werden, sondern zu langsamen Elektrizitätsträgern in diesem leitenden Medium werden. Daß dieses Medium eine Flüssigkeit und kein Gas ist, macht, wie es die Versuche von Jaffé¹⁾ zeigen, keinen prinzipiellen Unterschied.

§ 2. Bei der Betrachtung der Wirkung der Doppelschicht kommt es zunächst darauf an, ob die freie Weglänge der emittierten Elektronen größer oder kleiner ist als die Entfernung von der Elektrode bis zu dem in der Flüssigkeit liegenden Teil der Doppelschicht. Es fehlen noch zuverlässige Angaben nach dieser Richtung. Gewöhnlich wird aus der bekannten

1) G. Jaffé, Phys. Zeitschr. 11. p. 571—575. 1910.

Initialkapazität der Elektrode (ca. 14 Mikrofarad pro 1 qcm)¹⁾ die Entfernung zwischen den Schichten berechnet, indem man die Dielektrizitätskonstante gleich 1 setzt. Man kommt dann zu dem Wert $d = \text{ca. } 7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$. Eine gewisse Unterstützung erhält dieser Wert durch Berechnung der freien Weglänge von elektrolytischen Ionen, die z. B. für Cl-Ionen in wässerigen Lösungen den Wert $l_{18} = 2,25 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$ liefert.²⁾ Man wird wohl annehmen dürfen, daß der in die Lösung fallende Teil der Doppelschicht zwar hier aus einer räumlich verteilten Ladung besteht, daß die größte Konzentration der Ladungen aber sich in der Entfernung der freien Weglänge von der Elektrode befindet und von dort aus in der Richtung zur Flüssigkeit rasch abnimmt. Der oben angegebene Wert $d = \text{ca. } 7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$, der sich auf eine dieser räumlichen Ladung äquivalente Ladungsschicht bezieht, würde der Größenordnung nach mit dem Wert der freien Weglänge gut übereinstimmen.

Die freie Weglänge der emittierten Elektronen muß nach allen bekannten Messungen den Betrag der freien Weglänge der Molekeln ums Mehrfache übersteigen. So berechnet Bloch³⁾ aus seinen unter dem Atmosphärendruck ausgeführten lichtelektrischen Messungen die freie Weglänge der emittierten Elektronen zu $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ (unter Annahme einer homogenen Emission), während die freie Weglänge eines Gasmoleküls unter seinen Versuchsbedingungen ca. 10^{-5} cm beträgt. Für geringere Drucke ließen sich ähnliche Beispiele in großer Zahl angeben.⁴⁾

Setzt man ein ähnliches Verhältnis für die Flüssigkeiten voraus, dann würde ein großer Teil der emittierten Elektronen die Doppelschicht ohne Zusammenstoß passieren können. Bei einem verzögernden Doppelschichtfeld würden die Elektronen einen bestimmten Betrag ihrer kinetischen Energie einbüßen

1) Nach Messungen von Kohlrausch, Blondlot, Bonty, Bartoli. Vgl. darüber A. Goldmann, Ann. d. Phys. 27. p. 489. 1908.

2) J. J. van Laar, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, Leipzig, Engelmann, 1902, p. 78.

3) E. Bloch, Le Radium 7. p. 125—136. 1910.

4) Vgl. z. B. über die „elektrische“ freie Weglänge bei R. Seeliger Ann. d. Phys. 38. p. 768. 1912.

und bei einem nicht ausreichenden Energievorrat schon innerhalb der Doppelschicht zur Elektrode zurückkehren. Auch die innerhalb der Schicht an einzelnen Molekeln reflektierten Elektronen würde das Feld zur Elektrode zurückbringen. Es werden also nur die Elektronen die Schicht passieren können, deren kinetische Energie größer ist als die zu leistende elektrische Arbeit und falls diese Elektronen vollzählig zum lichtelektrischen Strom beitragen, erhält die lichtelektrische Charakteristik eine ähnliche Bedeutung wie die Lenardschen lichtelektrischen Stromspannungskurven. Die beim Potential V erhaltene Stromstärke Δi entspricht der Zahl der Elektronen, deren kinetische Energie größer ist als der Betrag eV und die durch Differenziation erhaltene Kurve $(V, d\Delta i/dV)$ würde die Zahlen der emittierten Elektronen ergeben, deren Energie dem Betrag eV gleich ist. Ein Vergleich beider Kurven der Fig. 11 (lichtelektrische Charakteristik und Energieverteilungskurve) mit den entsprechenden von Richardson und Compton¹⁾ im Vakuum erhaltenen lichtelektrischen Kurven zeigt, daß hier in der Tat eine große äußere Ähnlichkeit besteht. Wenn auch zunächst kein größeres Gewicht auf diese Übereinstimmung gelegt werden darf, so ist sie jedenfalls interessant genug, um zu weiteren Messungen nach dieser Richtung, bei denen monochromatisches Licht verwendet werden sollte, Veranlassung zu geben.

Im Sinne der dargelegten Hypothese sollten alle emittierten Elektronen beim Verschwinden des verzögernden Feldes den Strom weitertragen, und der Sättigungsstrom sollte demnach beim Elektrodenpotential Null auftreten. Bei unseren Messungen wurde der Sättigungsstrom beim normalen Verlauf der Charakteristik in der Regel in der Nähe von $V = 0$ Volt erreicht (vgl. Fig. 4, Kurve I, Fig. 5, Fig. 8, Kurve I u. a.). V wurde dabei berechnet unter Zugrundelegung des Wertes $+0,56$ Volt für das Potential des Quecksilbers in der 1-norm. Kalomelnormalelektrode in bezug auf die Lösung. Dieser Wert darf nach den Versuchen von Freundlich und Mäkel²⁾,

1) O. W. Richardson u. K. T. Compton, Phil. Mag. 24. p. 575 bis 594. 1912.

2) H. Freundlich u. E. Mäkel, Zeitschr. f. Elektrochem. 15. p. 165. 1909.

durch welche die von Billitzer¹⁾ erhobenen Bedenken beseitigt wurden, als annähernd richtig gelten.²⁾ Die Tatsache, daß der Sättigungsstrom in unseren Messungen bei $V = 0$ Volt auftrat, spricht sehr zugunsten unserer Hypothese. Die Bedeutung dieses Argumentes wird man erst dann richtig einschätzen können, wenn dasselbe Resultat auch bei anderen empfindlichen Elektroden erhalten wird.

§ 3. Bei den vorhergehenden Ausführungen wurde angenommen, daß die Elektronen, die die Doppelschicht verlassen, den lichtelektrischen Strom Δi übertragen. Auf den Mechanismus dieses Vorgangs soll jetzt näher eingegangen werden. Wir werden dabei nur die die Doppelschicht verlassenden Elektronen in Betracht ziehen und das Potential der Elektrode als ein praktisch konstantes betrachten. Demnach scheiden die Vorgänge, die sich innerhalb der Doppelschicht abspielen, bei den weiteren Betrachtungen aus.

Ein praktisch konstantes Potential der empfindlichen Elektrode ließe sich dadurch erzielen, daß man sie mit einer anderen Elektrode von sehr großer Kapazität, also mit einer unpolarisierbaren Elektrode in metallische Verbindung bringt.

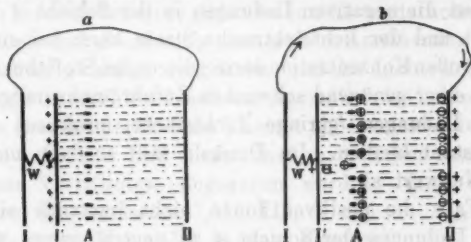


Fig. 1.

Außerdem soll angenommen werden, daß der Widerstand der empfindlichen Schicht bei den vorkommenden Stromstärken noch keinen merklichen Spannungsabfall längs der Oxydschicht verursacht.³⁾ Die schematische Anordnung wird in der Fig. 1

1) J. Billitzer, *Drudes Ann.* 11. p. 902. 1903; *Zeitschr. f. phys. Chem.* 48. p. 542. 1904.

2) Vgl. M. Le-Blanc, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 5. Aufl., Leipzig, O. Leiner, 1911, p. 231.

3) Nach K. Bädicker, *Ann. d. Phys.* 22. p. 765. 1907 sind die Oxyde des Kupfers gute metallische Leiter.

dargestellt. Hier bedeutet I die Metallunterlage und I' die äußere lichtempfindliche Schicht, die durch den Widerstand der Oxydschicht *w* miteinander verbunden sind. II ist eine unpolarisierbare Elektrode, die mit I metallisch und mit I' elektrolytisch verbunden ist. Man nehme an, daß *n*-Elektronen bei der Bestrahlung aus der Elektrode in die Lösung einge-
drungen sind, wo sie durch Anlagerung von Wassermolekeln zu langsameren Ionen werden. Die *n* zurückgebliebenen positiven Ladungen fließen gemäß unseren Annahmen fast voll-
zählig durch den äußeren Stromkreis nach II ab. Hier werden sie durch die ankommenden negativen Ionen des Elektrolyten entladen, während die entsprechenden positiven Ionen an die Schicht der negativen Kerne herangezogen werden (vgl. Fig. 1b). Die Leitung erfolgt demnach von I' nach A durch die emittierten Elektronen von A nach II elektrolytisch und der Ort A wird somit zu einer Art Zwischenelektrode. Diese kann polarisierbar oder unpolarisierbar sein und dementsprechend ergeben sich für den weiteren Verlauf des Vorgangs zwei Möglichkeiten.

I. Die positiven Ionen besitzen eine ausreichende Affinität zu negativen Ladungen, um diese zu neutralisieren. In diesem Fall werden die negativen Ladungen in der Schicht A dauernd verbraucht und der lichtelektrische Strom kann bei einer ausreichend großen Konzentration der oxydierenden Stoffe beziehungsweise bei einer genügend schwachen Zufuhrgeschwindigkeit der negativen Ladungen (geringe Lichtstärke) praktisch beliebig lange konstant bleiben. Im Dunkeln fällt er dann momentan auf den Nullwert ab.

II. Falls die positiven Ionen nicht imstande sind, die negativen Ladungen der Schicht A zu neutralisieren, wird das Potential in der Schicht A durch den ankommenden Elektronenstrom allmählich erniedrigt und es entsteht dadurch eine Potentialdifferenz zwischen A und I', die dann auch einen Teil des Elektronenstromes durch eine entgegengerichtete Verschiebung der elektrolytischen Ionen zwischen I' und A oder sogar durch einen Rückstrom von negativen Ladungen zur Elektrode kompensieren wird. Es wird sich ein stationäres Gleichgewicht einstellen, wenn der Gesamtabfluß von negativen Kernen aus A nach I' und II durch die Zufuhr von Elektronen gerade gedeckt wird. Der lichtelektrische Strom wird in diesem

Fälle bei einer andauernden Belichtung eine allmählich bis zu einem Grenzwert fortschreitende „Ermüdung“ aufweisen. Wird die Bestrahlung aufgehoben, so hört der Elektronenstrom von I' nach A sofort auf, dagegen nimmt der Rückstrom nur allmählich ab, entsprechend einem allmählichen Verbrauch der gebildeten A-Schicht. Der lichtelektrische Strom fällt deshalb bei Verdunkelung sofort auf einen negativen Wert ab und dieser negative Strom konvergiert allmählich abnehmend zu Null. Solchen Verlauf der lichtelektrischen Ströme bezeichnet man als eine „Solarisation“. Bei größeren Lichtstärken muß der Rückstrom sich entsprechend schneller bemerkbar machen. Bei nacheinander folgenden Bestrahlungen wird die inzwischen entstandene Schicht A die späteren Messungen des lichtelektrischen Stromes in entsprechender Weise beeinflussen.

Das Vorhandensein einer solchen den Rückstrom bedingenden Schicht in der Lösung tritt besonders klar zutage in unseren Versuchen¹⁾ über die Wirkung des Rührens. Durch kräftige Strömung der Flüssigkeit wird das Anwachsen dieser die Ermüdung hervorrufenden Schicht auf einen gewissen Betrag beschränkt. Dadurch wird eine bessere Konstanz des lichtelektrischen Stromes bei einer andauernden oder wiederholten Bestrahlung erzielt und gleichzeitig eine größere Annäherung an die Proportionalität zwischen dem Strom und der Lichtstärke erreicht. Alle in §§ 16 und 17 beschriebenen Anomalien des lichtelektrischen Stromes werden durch diese Theorie ohne weiteres verständlich.

§ 4. Es soll hier noch ein fiktives Schema als Sinnbild für diese Verhältnisse angegeben werden. Man denke sich etwa drei Kupferplatten I, II, III; I und II im Vakuum, II und III in einer Kupfersulfatlösung, I und III metallisch miteinander verbunden (Fig. 2). Bei Bestrahlung von I tragen Elektronen den Strom bis II; von hier bis III erfolgt die elektrolytische Leitung; wenn wir von der Konzentrationsänderung der Kupfersalzlösung absehen, kann der lichtelektrische Strom eine beliebig lange Zeit konstant bleiben, und es bildet sich bei geringem Widerstand zwischen



Fig. 2.

1) A. Goldmann u. J. Brodsky, l. c.

I—III—II nur eine entsprechend geringe Potentialdifferenz zwischen I und II.

Für den zweiten Fall denke man sich etwa eine Natriumsulfatlösung zwischen II und III, wobei das an der Anode entstehende Kupfersalz sofort entfernt werden soll. Jetzt wird II bei einer andauernden Bestrahlung immer negativer gegen die Lösung, und zwischen I u. II bildet sich ein Gegenfeld aus, das event. bis zum vollständigen Aufhören des lichtelektrischen Stromes führen könnte. Nach der Bestrahlung bleibt eine mehr oder weniger beträchtliche Potentialdifferenz zwischen I und II bestehen, die beim Vorhandensein eines Leitvermögens einen dem lichtelektrischen entgegengerichteten Strom im Dunkeln erzeugen könnte.

In diesen Beispielen sind Grundzüge einer Theorie des Becquereleffektes enthalten, die neben dem „normalen“ lichtelektrischen Effekt auch die zeitlichen Anomalien (Ermüdung) und die dadurch bedingten Abweichungen von der Proportionalität zwischen der Lichtstärke und der Stromstärke sowie die Erscheinungen der Stromumkehrung nach dem Abdunkeln (Solariation) unter einem einheitlichen Gesichtspunkte erfaßt.

Weitere Prüfung dieser Theorie und Folgerungen aus ihr werden in der erwähnten Untersuchung von Goldmann und v. Samsonow gegeben.

§ 5. Zur Erklärung der Sensibilisation durch Wasserstoff und analogen Ionen wird, reicht, soviel es sich aus unseren Messungen schließen läßt, eine Aufhebung der Polarisierung der A-Schicht noch nicht aus. Man wird annehmen müssen, daß die Wasserstoffionen schon innerhalb der Doppelschicht zur Geltung kommen, etwa dadurch, daß sie die in den Bereich ihrer Wirkungssphäre gelangenden Elektronen neutralisieren und somit ihre Rückkehr zur Elektrode unterbinden oder dadurch, und das wird den Tatsachen wohl am ehesten entsprechen, daß die Wasserstoffionen als Depolarisatoren bei unseren Elektroden wirken und folglich die Doppelschicht an den Angriffsstellen vernichten; sie wird sozusagen durchlöchert und dadurch wird der Austritt von langsameren Elektronen in die Lösung ermöglicht.

Dagegen wird man bei der Wirkung der reduzierenden Ionen, die bei unseren Messungen bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie die der H-Ionen zutage trat, eher an eine

Verstärkung der Polarisation der *A*-Schicht, also Begünstigung des Gegenstromes denken.

§ 6. Luggin¹⁾ hat als erster die Abhängigkeit des lichtelektrischen Stromes vom Potential der Elektrode studiert und aus seinen Messungen Schlüsse über die Kinetik der photochemischen Prozesse an Silberhaloiden gezogen. Er hat dabei den Nachweis einer weitgehenden Analogie zwischen den photoelektrischen und den rein photochemischen Reaktionen als eins der wichtigsten Resultate seiner Untersuchung hervorgehoben, Es erscheint geboten, seine Vorstellungen über das Wesen des Becquereffektes der oben dargelegten „lichtelektrischen“ Theorie gegenüberzustellen.

Luggin will zwei Tatsachen erklären: erstens, daß der lichtelektrische Strom bei Abnahme des Elektrodenpotentials annähernd linear zunimmt, zweitens, daß er proportional der Lichtstärke ist. Er faßt den lichtelektrischen Strom als ein Maß für die Abgabegeschwindigkeit des im Lichte von Halogensilber abgespaltenen Halogens an die Platinunterlage. Diese hat ein bestimmtes Potential V , dem ein bestimmter Halogen-*druck* entspricht. Luggin stellt sich dann folgenden Mechanismus vor. Das Bromsilber soll im Lichte elektrolytisch dissoziieren und der Lichtintensität proportional Bromionen abspalten. Die Steigerung der Konzentrationen und somit des Druckes der Bromionen in der Schicht soll die Abscheidung von Brom aus dem Salze erleichtern; dies geht bis zu einem mit der Lichtstärke wachsenden Bromdruck vor. Ist der letztere höher als der Bromdruck der Elektrode, so wird Brom an die Elektrode abgegeben und ihr Potential erhöht. „Es ist die Art nicht bekannt, — sagt Luggin — wie sich die Halogendrucke innerhalb der Schicht ausgleichen, doch erscheint das Gesamtergebnat verständlich, daß der polarisierende Einfluß proportional ist der Differenz zwischen dem Gleichgewichtspotential²⁾ und Elektrodenpotential und solange

1) H. Luggin, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 23. p. 577. 1897; Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar 33. Afd. 1. Nr. 6 1898 u. 25. Afd. I. Nr. 1. 1899. Diese Abhandlungen werden als „Luggin I, II, III“ zitiert.

2) Als Gleichgewichtspotential bezeichnet Luggin das Potential v der Elektrode, bei welchem der Halogen-*druck* der Elektrode dem Halogen-*druck* der empfindlichen Schicht gleich wird, so daß kein lichtelektrischer Strom (keine Bromabgabe) im Lichte auftritt.

diese Differenz dieselbe bleibt, wird die Geschwindigkeit der Polarisierung, die sich aus der Größe des Photostromes bei konstant gehaltenem Elektrodenpotential ergibt, in erster Annäherung der elektrolytischen Dissoziation also der Lichtstärke proportional sein.“¹⁾

In diesem komplizierten Mechanismus sind etwa vier aufeinanderfolgende Vorgänge nötig, um von der primären Einwirkung des Lichtes zur Abtrennung einer negativen Ladung von der Elektrode zu führen. Von prinzipieller Bedeutung sind dabei zwei Annahmen. Zur Erklärung der Abhängigkeit des Stromes vom Potential der Elektrode wird angenommen, daß das lichtempfindliche System im Lichtfelde seinen Energievorrat bis zu einem bestimmten Grenzwert (Gleichgewichtspotential) steigert und daß die Geschwindigkeit des nach der Platinelektrode gerichteten Ausgleichsvorganges der Differenz zwischen dem Energiewert (bzw. Bromdruck) und dem Potential (bzw. Bromdruck) der Elektrode proportional ist. Bei der zweiten Annahme erzeugt der Lichtvorgang solche Stoffe, die die Geschwindigkeit des Ausgleichsvorganges regulieren, und dabei soll ihre Konzentration proportional der Lichtstärke sein. Wir können also sagen: die lichtempfindliche Substanz nimmt nach Luggin in doppelter Weise an der Lichtreaktion teil, 1. indem sie ihren Energievorrat um einen bestimmten von der Lichtstärke abhängigen Betrag bis zum Gleichgewichtspotential erhöht, 2. indem sie selbst zu einem positiven Katalisator wird und ihre Katalisatorkonzentration proportional der Lichtstärke ändert.

Die erste Annahme ist typisch für eine Auffassung des Becquerel- oder photochemischen Prozesses, die wir weiterhin als „chemische“ bezeichnen wollen. Man findet sie mit gewissen Variationen bei Wildermann und bei Baur wieder. Die Schwierigkeit aus dieser Grundannahme, die Proportionalität zwischen der Lichtreaktionsgeschwindigkeit und der Lichtstärke zu erklären, zwingt zu einem Ausweg, der bei Luggin in der Annahme 2 postuliert wird.

Wildermann²⁾ stellt sich vor, daß (Annahme 1) das licht-

1) „Luggin III“, p. 30.

2) M. Wildermann, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 42. p. 318—335. 1903; 25. p. 209—223. 1905; 59. p. 553—580 u. p. 703—755. 1906; 60. p. 70—86. 1907.

empfindliche System im Lichte allmählich bis zu einem gewissen Maximalbetrag neue kinetische Energie (Schwingungsenergie der Atome in den Molekeln) erhält, und, indem er auf einer vom Verfasser widerlegten Deutung¹⁾ seiner lichtelektrischen Messungen fußt, leugnet er folgerichtig die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion und der Lichtstärke.²⁾

Baur, dessen Vorstellung, daß das lichtempfindliche System im Lichtfeld allmählich einen Energiebetrag („Lichtinhalt“) aufnimmt, wodurch sein chemisches Potential um einen bestimmten Betrag verändert wird³⁾ (Annahme 1), von der Wildermannschen kaum abweicht, führt später zur Erklärung der fraglichen Proportionalität die zweite Annahme ein, daß die lichtempfindlichen Körper so schnell reagieren, daß es zur Ansammlung des „Lichtinhalts“ überhaupt nicht kommt und sie mit einem nur eben *beginnenden* Lichtinhalt in Reaktion treten.⁴⁾ Dann wird die „Lichtsaugungsgeschwindigkeit“, welche der Lichtstärke proportional sein soll, als für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend erklärt.

Die zweite Annahme ist bei Luggin und bei Baur wohl eine Hypothese ad hoc, indem alle wesentlichen Merkmale der zu erklärenden Tatsache in die Annahme direkt eingefügt werden; sie läßt außerdem die Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lichtstärke nur als eine Annäherung an den tatsächlichen Sachverhalt gelten, die durch gewisse theoretisch nicht begründete, aber empirisch gegebene Umstände begünstigt wird, welche den in der ersten Annahme eingeführten Faktor nicht vollkommen zur Geltung kommen lassen. Bei Luggin ist dafür maßgebend, daß das Gleichgewichtspotential sich bei Änderung der Lichtstärke wenig ändert, bei Baur, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte äußerst groß sein soll.

§ 7. Diese Widersprüche fallen fort, wenn wir die fragliche Proportionalität im Sinne Einsteins⁵⁾ als ein Grund-

1) A. Goldmann, Ann. d. Phys. 27. p. 534. 1908.

2) M. Wildermann, l. c. 60. p. 81.

3) E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. 63. p. 700. 1908.

4) E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. 72. p. 528. 1910.

5) A. Einstein, Ann. d. Phys. 37. p. 832. 1912.

gesetz auffassen, das in gleicher Weise für die rein lichtelektrischen wie für die photochemischen Vorgänge gilt und damit zusammenhängt, daß ein Molekül, welches unter Absorption von Strahlung von der Frequenz ν_0 zerfällt, bei seinem Zerfall (im Mittel) die Strahlungsenergie $h\nu_0$ absorbiert. Dann fällt auch die erste Annahme Wildermanns und Baur's, denn man darf die in der Zeiteinheit absorbierte Energie nicht gleichmäßig auf alle Molekel verteilt denken, die sich allmählich bei homogen bleibendem System mit einem Lichtinhalt vollsaugen, sondern muß die Lichtwirkung als Bildung von neuen Kernen auffassen. Nicht der mittlere Betrag der im System angehäuften Energie definiert die folgenden Vorgänge, sondern der Energiebetrag und die Zahl der entstandenen reaktionsfähigen Kerne. In diese Auffassung fügt sich auch meine Formulierung des Mechanismus des Becquerelleffektes ein, wonach das Licht eine allmähliche Bildung der elektromotorischen Kraft und des lichtelektrischen Stromes dadurch bewirkt, daß es in der Zeiteinheit eine bestimmte konstante Anzahl von Ladungen, welche der Lichtstärke und der Belichtungsfläche proportional ist, trennt, wodurch eine entsprechende positive Ladung der Elektrode erteilt wird; diese Trennung von Ladungen soll durch Auslösung negativer Elektronen aus dem molekularen Verband mit bestimmten Anfangsgeschwindigkeiten geschehen.¹⁾ Wie es oben gezeigt wurde, hat diese lichtelektrische Auffassung des Becquerelleffektes durch die Messungen an Kupferoxydelektroden eine weitere Unterstützung und Entwicklung gefunden. Inzwischen sind die von Baur²⁾ gegen sie auf Grund der Messungen Titlestadts³⁾ an Uranyllösungen erhobenen Einwände durch eine Untersuchung von v. Samsonow⁴⁾ wohl beseitigt worden.

§ 8. Neben den besprochenen Schwierigkeiten entsteht für die „chemische“ Auffassung noch eine weitere durch die Erscheinung der Solarisation. Luggins Messungen der lichtelektrischen Ströme wurden im Falle des Chlorsilbers bei Elektrodenpotentialen

1) A. Goldmann, Ann. d. Phys. 27. p. 535. 1908.

2) E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. 72. p. 323. 1910.

3) N. Titlestad, Zeitschr. f. phys. Chem. 72. p. 257—307. 1910.

4) A. v. Samsonow, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 9. p. 12—18. 1910 und 11. p. 33—60. 1912.

zwischen $V = \text{ca.} + 0,63$ und $1,04$ Volt ausgeführt, bei Bromsilber zwischen $V = + 0,47$ und $1,17$ Volt und bei Jodsilber zwischen $V = + 0,29$ und $+ 0,58$ Volt, also bei durchweg bedeutend höheren Potentialen als unsere Messungen, die sich zwischen $V = + 0,46$ und $- 0,24$ Volt bewegten.¹⁾ Luggin gibt als eine allgemeine Eigenschaft seiner Elektroden an, daß die Photoströme für hochpolarisierte Elektroden, bei denen das Gleichgewichtspotential noch nicht überschritten ist, vom Beginn der Belichtung fortwährend abnehmen. Er beschreibt die Erscheinung wie folgt: „Die Abnahme des Photostromes kommt sichtlich durch einen Gegenstrom zustande, der vom Beginn der Belichtung an fortwährend an Intensität zunimmt. Solange die Belichtung währt, superponieren sich die beiden Ströme. Sowie aber die Belichtung aufhört, verschwindet auch der ursprüngliche Strom von positiven Vorzeichen und der negative Gegenstrom bleibt übrig. Dieses langsame Anwachsen im Lichte und das allmähliche Verschwinden beim Abdunkeln ist für die negativen Ströme bei allen Silberhalogen charakteristisch.“²⁾ Als eine weitere Eigentümlichkeit der Solarisation erwähnt Luggin, daß, wenn man die Elektrode lange Zeit auf sehr hohen Potentialen hält, die Neigung zur Solarisation immer mehr verschwindet. Es sei noch bemerkt, daß in Anwesenheit von Silbernitrat in einer Konzentration von $0,01$ -norm. selbst bei hohen Elektrodenpotentialen andauernd normale Ströme auftraten. Über die Ursache der Solarisationsströme und ihres eigentümlichen Verhaltens stellt Luggin keine bestimmteren Vermutungen auf.

Durch die lichtelektrische Theorie des Becquereffektes wird die Solarisation ohne weiteres verständlich gemacht als eine notwendige Begleiterscheinung des lichtelektrischen Vorganges — eine Art Polarisation des eigentlichen lichtelektrischen Elements, die dann auftritt, wenn die austretenden negativen Ladungen nicht neutralisiert werden und die vermieden werden kann, wenn oxydierende Stoffe in ausreichender Menge in der Nähe der Elektrode vorhanden sind. Deshalb bewirkt ein langes Polarisieren

1) Umgerechnet unter Zugrundelegung des Wertes $+ 0,61$ Volt für dies Potential des Quecksilbers in der $0,1$ -norm. Kalomelnormalelektrode.

2) „Luggin II“, p. 27.

auf ein sehr hohes Potential — da dabei oxydierende Stoffe entstehen — eine Abnahme der Solarisation und deshalb wirken die Ag-Ionen, ähnlich wie bei unseren Messungen die H-Ionen, begünstigend auf den normalen Effekt.

§ 9. Nach der lichtelektrischen Theorie des Becquereleffektes muß neben dem Becquereleffekt ein Leitvermögen in der lichtempfindlichen Schicht entstehen, denn dieselben Elektronen, die beim Verlassen der Schicht den Becquereleffekt hervorrufen, müßten beim Verbleiben innerhalb der Schicht ihr ein metallisches Leitvermögen erteilen. An Selen, an Silberhaloiden sind auch beide Arten der Lichtwirkung bekannt, und die Änderung des Leitvermögens im Lichte ist von Scholl¹⁾, Pfund²⁾, Ries³⁾, Kämpf⁴⁾ als eine mit Elektronenabspaltung verbundene Ionisation aufgefaßt worden. An Kupferoxyd müßte die Steigerung des Leitvermögens im Lichte noch entdeckt werden.

§ 10. *Die Brauchbarkeit der lichtelektrischen Theorie zur einheitlichen Zusammenfassung der „normalen“ und „anormalen“ (Solarisation) Erscheinungen des Becquereleffektes und ihre Überlegenheit gegenüber den bis jetzt aufgestellten „chemischen“ Theorien darf nach diesen Betrachtungen als erwiesen gelten.*

Für eine entscheidende Bestätigung wäre es erforderlich, den lichtelektrischen Strom, der beim Becquereleffekt aus der Elektrode in die Lösung übergeht, in eine Gasatmosphäre oder ins Vakuum austreten zu lassen. Ein Halwachs-Lenardeffekt ist schon für verschiedene Becquerelelektroden bei ultravioletter Bestrahlung erhalten worden; so für Jodsilber von Wilson⁵⁾, für Kupferoxyd und Kupferhalogene von Pochettino⁶⁾ und dann von Reboul.⁷⁾ Es gelang aber nicht, diesen Effekt auch im sichtbaren Lichte zu erhalten und es handelte sich bei allen diesen Messungen um Stromstärken, die bei

1) H. Scholl, Ann. d. Phys. 16. p. 193—237 und 417—463. 1905.

2) A. H. Pfund, Phys. Zeitschr. 10. p. 340—346. 1909.

3) Chr. Ries, Phys. Zeitschr. 12. p. 480—490 und 522—533. 1911.

4) F. Kämpf, Phys. Zeitschr. 13. p. 689. 1912.

5) W. Wilson, Ann. d. Phys. 23. p. 107—130. 1907.

6) A. Pochettino, Rend. R. Accad. dei Lincei (5) 16. (II.) p. 58 bis 66. 1907.

7) G. Reboul, Le Radium 9. p. 155—160. 1912.

Pochettino im günstigsten Falle etwa $8,10^{-10}$ Amp. pro 1 qcm Oberfläche betragen und die für die von uns erzielten Effekte (bei der stärksten Beleuchtung (Quarzquecksilberlampe) bis zu $0,5 \cdot 10^{-3}$ Amp. pro 1 qcm) nicht in Betracht kommen.

Dieses negative Resultat steht im Widerspruch mit unserer Theorie des Becquereleffektes. Der Widerspruch würde sich dann als ein scheinbarer erweisen, wenn man nachweisen könnte, daß an der Grenze: lichtempfindliche Schicht — Gas oder Vakuum — eine so starke Doppelschicht (verzögerndes Feld) besteht, daß der Austritt von langsamen Elektronen dadurch unmöglich wird. Versuche nach dieser Richtung sind vom Verfasser in Angriff genommen.

Leipzig, Physikal. Institut der Universität, März 1914.

(Eingegangen 5. April 1914.)

4. Zur Dynamik elastisch gekoppelter Punktsysteme; von Erwin Schrödinger.

Es ist sehr oft behauptet worden¹⁾ und gehört sozusagen zu dem Glaubensbekenntnis des Atomistikers, daß alle partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, welche die räumlichen und zeitlichen Variationen irgendwelcher physikalischen Variablen (Temperatur, Deformation, Feldstärke usw.) verknüpfen, im streng mathematischen Sinne unrichtig sind. Denn das mathematische Symbol des Differentialquotienten schreibt den Grenzübergang zu *beliebig* kleinen räumlichen Variationen vor, während wir doch überzeugt sind, daß wir bei der Bildung solcher „physikalischer“ Differentialquotienten bei „physikalisch unendlich kleinen“ Räumen Halt machen müssen, d. h. bei solchen, die noch immer sehr viele Moleküle enthalten; würden wir den Grenzprozeß weiter treiben, so würden die betreffenden Quotienten, die bis dahin wirklich einer bestimmten Grenze immer näher und näher zu rücken und sie schon praktisch erreicht zu haben schienen, wieder sehr stark zu variieren beginnen, um sich erst viel später eventuell wirklich einem echten Grenzwert zu nähern. Für den letzteren aber würden, abgesehen davon, daß wir ihn nie messen können, nicht entfernt jene einfachen Gesetze bestehen, die sich in den partiellen Differentialgleichungen aussprechen und die immer für die „Pseudogrenzwerte“ der ersten Art gelten.

Wenn wir mit dieser Auffassung Ernst machen wollen, so erwächst uns eine doppelte Aufgabe. Nämlich erstens, alle jene Differentialgleichungen, die zunächst durch Betrachtung eines kontinuierlichen Mediums als Differentialgleichungen im strengen Sinn gewonnen sind, nunmehr auch im oben angedeuteten Sinn als Differenzengleichungen unter Zugrunde-

1) L. Boltzmann, Ann. d. Phys. **60**. p. 231; **61**. p. 790. 1897 (Populäre Schriften p. 141 ff.).

legung eines aus Molekülen aufgebauten Modells abzuleiten. Diese Aufgabe gehört meist nicht zu den schwierigsten, sie ist in den allermeisten Fällen gelöst worden.¹⁾ Sie gehört aber auch nicht zu den dankbaren. Denn es ist damit immer nur der Beweis erbracht, daß die atomistische Auffassung des Vorganges möglich, d. h. mit den Erfahrungen verträglich ist, nie daß sie von ihnen gefordert wird. Und wir befinden uns dem Phänomenologen gegenüber stets in dem Nachteil, daß er meist durch einen einfachen und plausiblen Ansatz auf viel rascherem Wege zu dem Ziel kommt, das wir erst durch eine Folge von mühsamen und verwickelten, zum Teil sogar unsauber erscheinenden Überlegungen erreichen.

Der Atomistik erwächst daher noch eine zweite Aufgabe, durch deren Lösung sie erst ihre Alleinberechtigung gegenüber den phänomenologischen Theorien zu beweisen imstande ist. Es handelt sich darum, *solche* Bedingungen aufzusuchen und vorherzusagen, unter denen tatsächlich die auf der Vorstellung eines Kontinuums beruhenden Differentialgleichungen wegen der in Wahrheit atomistischen Struktur der Materie zu beobachtbar unrichtigen Resultaten führen. Die bedeutendsten und vielleicht die einzigen Erfolge in dieser Richtung liegen auf dem Gebiete der kinetischen Gastheorie: der *Temperatursprung bei der Wärmeleitung* und die *endliche Gleitung* verdünnter Gase an den Rohrwänden sind Tatsachen, welche zwar die Molekulartheorie, nicht aber die phänomenologische Theorie der Wärmeleitung und inneren Reibung vorausszusehen imstande war.

Der einzige Weg, solche Fälle aufzufinden, ist natürlich der, daß man das Verhalten des Kontinuums und das Verhalten eines geeignet erscheinenden molekularen Modells unter den verschiedensten Bedingungen schrittweise nebeneinander verfolgt. Die Schwierigkeiten liegen dabei durchaus auf der Seite des letzteren. Dasselbe stellt immer ein mechanisches System von einer ungeheuren Zahl von Freiheitsgraden dar, und es ist die Aufgabe, die Bewegungsgleichungen dieses Systems für beliebige Anfangsbedingungen zu integrieren. Allerdings ist es bekanntlich möglich, einiges über das Verhalten solcher Systeme auszusagen, auch ohne diese Integration auszuführen;

1) Historisch liegt der Fall gewöhnlich umgekehrt: die Herleitung aus atomistischen Vorstellungen ist gewöhnlich älter.

diesem Umstande verdanken wir die mechanische Begründung der Thermodynamik, der „Physik der Gleichgewichtszustände“, durch Gibbs und Ludwig Boltzmann. Sobald es sich aber nicht mehr um Gleichgewichtszustände handelt, also insbesondere zur Berechnung der räumlich-zeitlichen Änderungsgesetze gewisser Koordinatenfunktionen, versagen die allgemeinen Methoden der statistischen Mechanik und die wirkliche Integration des Bewegungsproblems scheint notwendig.

Von diesen allgemeinen Gesichtspunkten aus schien mir die im folgenden besprochene Integrationsmethode eines altbekannten Bewegungsproblems, das in letzter Zeit für die Berechnung der spezifischen Wärme fester Körper¹⁾ und des Temperatureffekts bei den Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen²⁾ neue Bedeutung gewonnen hat, von genügendem Interesse zu sein, um sie für sich allein mitzuteilen. Es handelt sich um ein System von Massenpunkten, welches beim Grenzübergang in dem oben angedeuteten Sinne die partielle Differentialgleichung der schwingenden Saite, die eindimensionale Wellengleichung liefert. Es scheint mir, daß die Beziehungen zwischen den Bewegungsgesetzen des Punktsystems und der Fortpflanzung von Wellen in einem eindimensionalen elastischen Medium in der hier gegebenen Lösung deutlicher zutage treten, als nach der üblichen Methode.

Das mechanische System, welches wir betrachten wollen, ist das folgende. Auf einer Geraden befinden sich abzählbar unendlich viele Massenpunkte, alle mit der gleichen Masse m , welche wir mit den Zahlen $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ numerieren. Zwei Massenpunkte, welche benachbarte Nummern tragen, nennen wir benachbart, und zwar den mit der höheren Nummer den rechten Nachbarn des andern, oder auch den darauffolgenden Massenpunkt. Auf der Geraden zählen wir eine Koordinate von einem Punkte Null aus in einer ihrer Richtungen positiv (wir wollen immer sagen nach rechts). Je zwei Nachbarpunkte sollen eine Kraft aufeinander ausüben, und zwar soll die Kraft zwischen dem n^{ten} und $n+1^{\text{ten}}$ Massenpunkt verschwinden, wenn der letztere um $+a$ von dem ersteren absteht; beträgt

1) Born u. v. Kármán, Phys. Zeitschr. 13. p. 297. 1912; vgl. auch 14. p. 15 u. 65. 1913; Hans Thirring, Phys. Zeitschr. 14. p. 867. 1913; 15. p. 127 u. 180. 1914.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) 43. p. 49. 1914; E. Schrödinger, Physik. Zeitschr. 15. p. 79. 1914.

dieser Abstand $a + \xi$, so soll der $n+1^{\text{te}}$ eine Kraft $-f \cdot \xi$ von dem n^{ten} erleiden und eine Kraft $+f \cdot \xi$ auf ihn ausüben, wo f eine Konstante. Eine stabile Gleichgewichtslage des Systems besteht dann darin, daß der 0^{te} Massenpunkt im Ursprung liegt, der $\pm 1^{\text{te}}$, $\pm 2^{\text{te}}$, $\pm 3^{\text{te}}$... bzw. die Koordinaten $\pm a$, $\pm 2a$, $\pm 3a$... usw. haben. Wir wollen die Bewegungen dieses nunmehr vollkommen definierten mechanischen Systems studieren, aber nur von solchen Anfangskonfigurationen aus, in denen die Abstände der Punkte von der erwähnten Gleichgewichtskonfiguration für alle unter einer angebbaren endlichen Schranke liegen. Hierdurch ist zugleich garantiert, daß nie unendliche Kräfte auf einen Massenpunkt wirken.¹⁾ Wir führen dann zunächst als Koordinaten die Abstände der Punkte aus jenen Ruhelagen ein und bezeichnen sie mit

$$\dots \xi_{-n}, \xi_{-n+1} \dots \xi_{-2}, \xi_{-1}, \xi_0, \xi_1, \dots \xi_{n-1}, \xi_n \dots$$

Diese Größen sind dann von Anfang an und nach jeder endlichen Zeit stets endlich. Die Bewegungsgleichungen des Systems lauten:

$$(1) \quad m \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = f(\xi_{n+1} - \xi_n) - f(\xi_n - \xi_{n-1}), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Das Interesse des unendlichen Gleichungssystems (1) liegt für uns darin, daß man von ihm aus durch Grenzübergang (für $a=0$; m/a , fa endlich) zur Differentialgleichung der unendlichen gespannten Saite oder des unendlichen elastischen Stabes gelangen kann; und mehr noch darinnen, daß man von einer dreidimensionalen Verallgemeinerung dieses Gleichungssystems auf demselben Wege zu den Gleichungen der Elastizitätstheorie für ein unendliches anisotropes Medium gelangt (vgl. die oben zitierten Arbeiten von Born und v. Kármán). Eben diese Grenzübergänge näher zu beleuchten und die Frage, in welchen Fällen die Bewegungen des Punktsystems tatsächlich mit den Bewegungen des Kontinuums Ähnlichkeit aufweisen, ist der Zweck der folgenden Untersuchungen.

Das System (1) läßt sich bekanntlich sehr leicht durch den Ansatz

$$(2) \quad \xi_n = a_n e^{i(\nu t + n\varphi)}$$

1) Die Endlichkeit aller Kräfte für die Anfangslage zu fordern würde nicht genügen. Man könnte z. B. den Punkten $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ die Anfangslagen bzw. $0, \mp a, \mp 2a, \mp 3a, \dots$ geben. Solche Anfangslagen wollen wir also ausschließen. Für die physikalische Anwendung, kommen natürlich überhaupt nur kleine Abweichungen von der Gleichgewichtskonfiguration in Betracht.

integrieren, wobei φ willkürlich, ν' und die a_n gewisse Funktionen von φ sind. Die allgemeinste Lösung von (1) läßt sich dann als Superposition einer kontinuierlichen Folge von Lösungen wie (2) (für kontinuierlich variierendes φ) darstellen. Die Methode hat Ähnlichkeit mit der Fourierschen Methode bei der Saite. Sie hat den Nachteil, daß, wie bei dieser, ein willkürlich vorgegebener Anfangszustand erst einer Fourieranalyse unterworfen werden muß, um die weitere Bewegung beurteilen zu können, und daß die Bewegung unmittelbar als Superposition einer kontinuierlichen Folge von Normalschwingungen gegeben ist, so daß die resultierende Schwingung sich kaum überblicken läßt.

Die Form der Gleichung (1) legt eine andere Form der Lösung nahe, welche in manchen Fällen einen besseren Überblick gestattet. Um dies zu zeigen, führen wir statt der ξ_n und $\dot{\xi}_n$ neue Koordinatenbezeichnungen ein; wir wollen die Größen

$$\dots \sqrt{f}(\xi_{-3} - \xi_{-1}), \sqrt{m} \dot{\xi}_{-1}, \sqrt{f}(\xi_{-1} - \xi_0), \sqrt{m} \dot{\xi}_0, \\ \sqrt{f}(\xi_0 - \xi_1), \sqrt{m} \dot{\xi}_1, \sqrt{f}(\xi_1 - \xi_2) \dots$$

mit den Buchstaben

$$\dots x_{-3}, x_{-2}, x_{-1}, x_0, x_1, x_2, x_3 \dots$$

bezeichnen, so daß also

$$(3) \quad x_{2n} = \sqrt{m} \dot{\xi}_n, \quad x_{2n+1} = \sqrt{f}(\xi_n - \xi_{n+1}).$$

Die Größen x_n reichen in Wahrheit noch nicht vollkommen aus, um den Bewegungszustand festzulegen. Sie bestimmen nur die Geschwindigkeiten und die *relativen* Lagen aller Massenpunkte. Da aber die Lage des Punktsystems als ganzen (auch eine etwaige gleichförmige Translation desselben, welche sich natürlich über jede seiner Bewegungen superponieren kann) für uns jedenfalls ohne alles Interesse ist, dürfen wir die letzte Koordinate (als welche man etwa ein beliebiges ξ wählen könnte) außer Betracht lassen. Schreiben wir nun (1) in die Variablen x_n um, so erhalten wir, wenn wir noch die Abkürzung

$$(4) \quad \nu = 2 \sqrt{\frac{f}{m}}$$

einführen:

$$(5) \quad \frac{dx_{2n}}{dt} = -\frac{\nu}{2}(x_{2n+1} - x_{2n-1}).$$

Nun gilt aber wegen (3) und (4) als Identität

$$(6) \quad \frac{dx_{2n+1}}{dt} = -\frac{\nu}{2}(x_{2n+2} - x_{2n})$$

ebenfalls für alle n von $-\infty$ bis $+\infty$. (5) und (6) können wir nun dahin zusammenfassen, daß für alle n von $-\infty$ bis $+\infty$ gilt

$$(7) \quad \frac{dx_n}{dt} = -\frac{\nu}{2}(x_{n+1} - x_{n-1}).$$

Dies ist aber (abgesehen von dem Faktor ν) eine von den beiden fundamentalen Funktionalbeziehungen zwischen drei Zylinderfunktionen, welche im Parameterabstand 1 aufeinander folgen. Wir sehen also, daß wir eine Lösung erhalten, wenn wir eines der x_n einer beliebigen Zylinderfunktion vom Argument νt gleichsetzen; jedes andere wird dann einfach erhalten, indem man den Parameter der Zylinderfunktion um die Differenz der Ordnungszahlen ändert.

Wahrscheinlich ließe sich auf diesem Wege, indem man verschiedene spezielle Zylinderfunktionen einsetzt, der eine oder der andere interessante Spezialfall unseres Problems mit großer Leichtigkeit behandeln. Wir wollen aber sogleich dazu übergehen, auf Grund dieser Erkenntnis die allgemeine Lösung für einen beliebig vorgegebenen Anfangszustand aufzustellen. Wir wollen setzen:

$$(8) \quad x_n = x_k^0 J_{n-k}(\nu t), \quad n = -\infty \dots +\infty.$$

Dabei seien die J_n die gewöhnlichen Besselschen Funktionen erster Art, k eine beliebige positive oder negative ganze Zahl, x_k^0 eine beliebige Konstante. Nun verschwinden aber mit verschwindendem Argument alle J_n außer J_0 , folglich stellt (8) die Bewegung von einem sehr einfachen Anfangszustand aus dar, nämlich die, welche eintritt, wenn für $t=0$ alle Geschwindigkeiten und Spannungen gleich Null sind, nur eine einzige Geschwindigkeit oder Spannung, nämlich x_k , von Null verschieden, und zwar $=x_k^0$ ist. Indem wir nun alle möglichen Lösungen wie (8) superponieren, erhalten wir offenbar die allgemeinste Lösung in folgender Form:

$$(9) \quad x_n = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} x_k^0 J_{n-k}(\nu t), \quad n = -\infty \dots +\infty,$$

wodurch also die x_n in der einfachsten Weise als Funktionen der Zeit t und ihrer Werte zu Anfang der Zeit, der x_n^0 , dargestellt sind.

Als einfachstes Beispiel für die zum Teil überraschenden Folgerungen, welche diese Formel mit großer Leichtigkeit zu ziehen gestattet, betrachten wir folgenden Fall. Es sollen zur Zeit $t=0$ alle Massenpunkte in ihren Ruhelagen *ruhen*, nur der 0^{te} sei um die Strecke $+\varepsilon$ aus seiner Ruhelage herausgezogen worden, habe aber ebenfalls im Anfang die Geschwindigkeit Null. Dann verschwinden also für $t=0$ alle ξ_n und alle $\dot{\xi}_n$, nur $\xi_0=\varepsilon$. Dann sind nach (8) auch alle $x_n^0=0$, nur $x_1^0=\varepsilon\sqrt{f}$, $x_{-1}^0=-\varepsilon\sqrt{f}$. Folglich erhalten wir nach (9)

$$x_n = \varepsilon \sqrt{f} (J_{n-1}(vt) - J_{n+1}(vt)),$$

und speziell für $n=2l$

$$\begin{aligned} x_{2l} &= \sqrt{m} \dot{\xi}_l = \varepsilon \sqrt{f} (J_{2l-1}(vt) - J_{2l+1}(vt)) \\ &= \frac{2\varepsilon}{v} \sqrt{f} \frac{d}{dt} J_{2l}(vt), \end{aligned}$$

oder, da für $t=0$ alle ξ verschwinden, und mit Rücksicht auf (4)

$$(10)^1) \quad \xi_l = \int_0^t \dot{\xi}_l dt = \varepsilon \int_0^t \frac{d}{dt} J_{2l}(vt) \cdot dt = \varepsilon J_{2l}(vt).$$

In diesem Falle liefern also die Massenpunkte in ihrer Gesamtheit durch ihre Bewegung ein mechanisches Bild sämtlicher geradzahliger Besselfunktionen erster Art.

Es ist interessant zu bemerken, daß bei dieser elementaren Störung von einer Ausbreitung mit irgendeiner bestimmten Schallgeschwindigkeit, wie man sie etwa wegen der Analogie mit dem gespannten Seil hätte erwarten können, nicht im entferntesten die Rede sein kann. Ein Seil, an welchem man einen kleinen „Buckel“ hervorbringt, kommt bekanntlich an der gestörten Stelle sogleich wieder zur Ruhe. Der Buckel teilt sich in zwei von halber Höhe und diese laufen ungeschwächt mit Schallgeschwindigkeit nach beiden Seiten.

Ganz anders hier. Rufen wir uns den Graph der Funktionen J_n (Fig. 1), ferner die bekannten Sätze über die reellen

1) Die Ableitung der Formel (10) ist nur für $l \neq 0$ richtig. Sie gilt aber auch für $l=0$, da hier zu dem Zeitintegral noch der Anfangswert von ξ_0 , nämlich $+\varepsilon$ hinzutritt, der sich mit dem $-\varepsilon$, das in diesem Fall von der unteren Integralgrenze geliefert wird, tilgt.

Nullstellen und die asymptotische Darstellung für große Argumentwerte

$$(11) \quad J_n(\nu t) = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu t}} \cos\left(\nu t - \frac{2n+1}{4} \pi\right)$$

in Erinnerung, so gewinnen wir folgendes Bild von dem betrachteten Bewegungsvorgang. Der „gestörte“ Massenpunkt schwingt in die Ruhelage zurück, darüber hinaus, kehrt

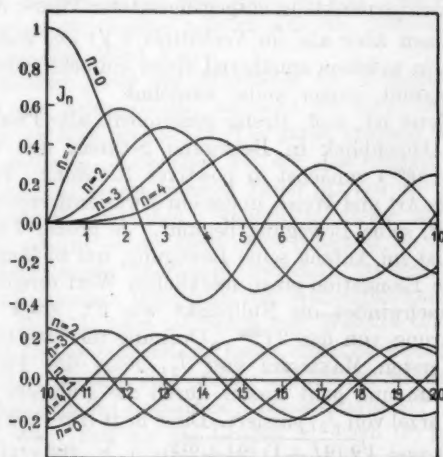


Fig. 1.

Graph der ersten fünf Besselschen Funktionen J_n .

nach Erreichung einer kleineren Elongation wieder um usw. Seine Bewegung nähert sich immer mehr einer gewöhnlichen Sinusschwingung mit einer Frequenz, die anfangs etwas größer als ν ist, aber schon nach wenigen Schwingungen dem Werte ν sehr nahe kommt, z. B. vergeht zwischen dem ersten und dritten Durchgang durch die Ruhelage die Zeit

$$\frac{3,115 \dots + 3,135 \dots}{\nu},$$

zwischen dem vierten und sechsten

$$\frac{2 \times 3,140 \dots}{\nu}.$$

Die Amplitude nimmt allmählich ab, nach einiger Zeit annähernd wie $1/\sqrt{t}$. Dies rührt daher, daß die Schwingungsenergie des Punktes allmählich zum Teil auf seine Nachbarn übergeht.¹⁾ Nach längerer Zeit (wenn νt genügend groß geworden ist, um die Formel (11) für die Besselfunktionen der niedrigeren Ordnungen verwenden zu können), schwingt die Umgebung des Nullpunktes annähernd in der Art der „Grenzschwingung“ unseres Gebildes²⁾: einfache Sinusschwingungen von der Frequenz ν , Nachbarpunkte in entgegengesetzter Phase; die Amplituden nehmen aber alle im Verhältnis $1/\sqrt{t}$ ab, während sich das Gebiet, in welchem annähernd dieser einfache Schwingungszustand herrscht, immer weiter ausdehnt.

Auffallend ist, daß, streng genommen, alle Punkte schon im ersten Augenblick in Bewegung geraten, und zwar alle (außer dem 0^{ten}) zunächst in positiver Richtung. Betrachten wir noch die Art und Weise, in der ein etwas entfernter Punkt, etwa der l^{te} , seine Bewegung beginnt. Je größer l ist, um so langsamer ist im Anfang seine Bewegung, um so länger dauert es, bis seine Elongation einen merklichen Wert erreicht. Denn $J_{2l}(\nu t)$ verschwindet im Nullpunkt wie t^{2l} , zeigt also dort eine Berührung von der $2l^{\text{ten}}$ Ordnung mit der t -Achse.

Beim ersten Maximum von J_{2l} kehrt der Punkt seine Bewegung um und geht wieder durch die Ruhelage, wenn νt die erste Wurzel von J_{2l} passiert. Diese liegt (für $l > 1$) zwischen $\sqrt{2l(2l+2)}$ und $\sqrt{2(2l+1)(2l+2)^3}$, d. h. für einigermaßen große l ist dieser t -Wert von der Größenordnung $2l/\nu$. Nun kann man, wie Born und v. Kármán l. c. gezeigt haben und wie wir auch weiter unten sehen werden, die Größe

$$a\sqrt{\frac{f}{m}} = \frac{a\nu}{2}$$

als Schallgeschwindigkeit in unserem Gebilde ansprechen, für Wellen, welche lang sind gegen den Abstand a zweier Nachbarpunkte.

1) Wir haben hier ein gutes Beispiel für den „dämpfenden“ Einfluß der Nachbarn, wie ihn z. B. Einstein, Ann. d. Phys. **35**, p. 679. 1911, betrachtet hat. Es ist zu beachten, daß diese Dämpfung ohne irgendwelche dissipative Kräfte zustande kommt.

2) Vgl. Born u. v. Kármán, Physik. Zeitschr. **13**, p. 297. 1912.

3) N. Nielsen, Handbuch der Zylinderfunktionen, p. 174. 1904.

$$\frac{2l}{v} = \frac{la}{\frac{av}{2}}$$

ist also gerade die Zeit, zu welcher der l^{te} Massenpunkt von einer solchen Welle, die zur Zeit 0 vom Ursprung ausgeht, erreicht würde. Man kann also wohl sagen, daß der eigentliche Schwingungsvorgang an jedem Punkt erst nach dem Verstreichen der entsprechenden Schallzeit einsetzt, während vorher die Bewegung nur sehr klein ist und nur *einmal* das Zeichen wechselt. Später nähert sich die Schwingungsdauer immer mehr dem Wert $2\pi/v$.

Bei alledem bleibt das Maximum der Bewegungsintensität immer an der Störungsstelle, während sie nach beiden Seiten allmählich auf Null herabsinkt. Der ganze Vorgang scheint *weil eher eine entfernte Ähnlichkeit mit der Ausbreitung einer Temperaturstörung in einem linearen Leiter als mit der Ausbreitung einer Schallwelle zu haben*. Angesichts dieses merkwürdigen Verhaltens scheint es mir nicht ohne Interesse, zu untersuchen, welche Beziehungen überhaupt zwischen unserer Lösung (9) und den allgemeinen Integralen der Wellengleichung bestehen. Wir legen uns also jetzt die Frage vor: *Welchen Charakter muß das System der Anfangswerte x_n^0 haben, damit die Bewegung unseres Punktgebildes wirklich eine gewisse Ähnlichkeit mit der Bewegung eines kontinuierlichen elastischen Mediums aufweist?* Wir wählen dazu den Weg, daß wir die Größen x_n nach (9) in die Mac-Laurinsche Reihe nach Potenzen von vt entwickeln. Dazu müssen wir also die Reihe (9) ein-, zwei-, drei-... mal nach vt differenzieren und danach immer $t=0$ setzen. Betrachten wir nun allgemein eine Reihe von der Form

$$(12) \quad R = \sum_{i=-\infty}^{+\infty} a_i J_i(2y),$$

so liefert eine einmalige Differentiation nach y

$$\frac{dR}{dy} = \sum_{i=-\infty}^{+\infty} a_i (J_{i-1} - J_{i+1}) = \sum_{i=-\infty}^{+\infty} (a_{i+1} - a_{i-1}) J_i.$$

Eine Reihe von der Form (12) wird also nach dem halben Argument der Zylinderfunktionen differenziert, indem man jeden Koeffizienten durch die Differenz aus dem darauffolgenden und dem vorhergehenden ersetzt. Die abgeleitete Reihe ist von derselben Form wie die gegebene. Man kann

auf sie den eben gefundenen Satz anwenden, und man erhält also die Koeffizientenreihen aller Ableitungen von R , indem man in der angedeuteten Art sukzessive die Differenzenreihen der Größen a_i bildet:

$$\begin{array}{ccccccc} \dots & a_{-3}, & a_{-2}, & a_{-1}, & a_0, & \dots & \dots \\ \dots & \dots & a_{-1} - a_{-3}, & a_0 - a_{-2}, & a_1 - a_{-1}, & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & a_1 + a_{-3} - 2a_{-1}, & a_2 + a_{-2} - 2a_0, & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}$$

Die Werte der Ableitungen für $y = 0$ finden wir alle in der „0“ten Spalte dieses Schemas, da für $y = 0$ alle J_n verschwinden, nur $J_0(0) = 1$ wird. Um dieses Bildungsgesetz auf eine der Reihen (9) anzuwenden, haben wir die Größen a_n zu ersetzen durch die folgenden

$$(13) \quad \dots x_n^0 + 3, x_n^0 + 2, x_n^0 + 1, x_n^0, x_n^0 - 1, x_n^0 - 2, x_n^0 - 3 \dots$$

Die Ableitungen von x_n nach $\nu t/2$ für $t = 0$ finden sich in der Spalte x_n^0 der aus diesen Koeffizienten in der angegebenen Weise gebildeten Differenzenreihen. Bezeichnen wir diese zur Abkürzung mit

$$\begin{array}{ccccccc} \dots & \Delta_n^{(1)} + 3, & \Delta_n^{(1)} + 2, & \Delta_n^{(1)} + 1, & \Delta_n^{(1)}, & \Delta_n^{(1)} - 1, & \Delta_n^{(1)} - 2, & \Delta_n^{(1)} - 3 \dots \\ \dots & \Delta_n^{(2)} + 3, & \Delta_n^{(2)} + 2, & \Delta_n^{(2)} + 1, & \Delta_n^{(2)}, & \Delta_n^{(2)} - 1, & \Delta_n^{(2)} - 2, & \Delta_n^{(2)} - 3 \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}$$

so daß also

$$(14) \quad \Delta_n^{(1)} = x_n^0 - 1 - x_n^0 + 1,$$

und allgemein die Rekursionsformel gilt

$$(15) \quad \Delta_n^{(k)} = \Delta_{n-1}^{(k-1)} - \Delta_{n+1}^{(k-1)},$$

so erhalten wir

$$(16) \quad \left(\frac{2}{\nu}\right)^k \left(\frac{d^k x_n}{d t^k}\right)_{t=0} = \Delta_n^{(k)}.$$

Die Mac-Laurinsche Reihe für x_n lautet also, wenn noch der Gleichförmigkeit halber $\Delta_n^{(0)}$ für x_n^0 geschrieben wird:

$$(17) \quad x_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\nu t)^k}{2^k k!} \Delta_n^{(k)}, \quad n = -\infty \dots + \infty.$$

Wir müssen nun zu den Variablen ξ_n zurückkehren und nehmen der Einfachheit halber an, daß für $t=0$ $\xi_0=0$ sei, worin natürlich keine wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit liegt. Wir erhalten leicht aus (3)

$$\begin{aligned}\xi_n &= \xi_0 - \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_{i=1}^n x_{2i-1} \\ &= \frac{1}{\sqrt{m}} \int_0^t x_0 dt - \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_{i=1}^n x_{2i-1}\end{aligned}$$

und nach (17), mit Rücksicht auf (4)

$$(18) \quad \xi_n = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\nu f)^k}{2^k k!} \left(\Delta_0^{(k-1)} - \sum_{i=1}^n \Delta_{2i-1}^{(k)} \right).$$

Die Rekursionsformel (15) liefert

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^n \Delta_{2i-1}^{(k)} &= \sum_{i=1}^n (\Delta_{2i-2}^{(k-1)} - \Delta_{2i}^{(k-1)}) = \sum_{i=0}^{n-1} \Delta_{2i}^{(k-1)} - \sum_{i=1}^n \Delta_{2i}^{(k-1)} \\ &= \Delta_0^{(k-1)} - \Delta_{2n}^{(k-1)}.\end{aligned}$$

Wir erhalten also

$$(19) \quad \xi_n = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\nu f)^k}{2^k k!} \Delta_{2n}^{(k-1)}.$$

Nun müssen wir noch zusehen, in welcher Weise sich die Größen $\Delta_n^{(k)}$, die als Differenzreihen der Größen (13) definiert sind, aus den Anfangswerten der ξ_n und $\dot{\xi}_n$ selbst, die wir mit ξ_n^0 und $\dot{\xi}_n^0$ bezeichnen wollen, zusammensetzen. Die Größen (13) können wir uns nach Definition (3) selbst wieder als erste Differenzenreihe (immer in der beschriebenen Art gebildet) unter die Reihe der folgenden Größen geschrieben denken:

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{cccccc} \dots \sqrt{f} \xi_{n+1}^0, & -\sqrt{m} \sum_{i=1}^{n+1} \dot{\xi}_i^0, & \sqrt{f} \xi_n^0, & -\sqrt{m} \sum_{i=1}^n \dot{\xi}_i^0, & \sqrt{f} \xi_{n-1}^0, & \dots \\ \dots x_{2n+2}^0, & x_{2n+1}^0, & x_{2n}^0, & x_{2n-1}^0, & x_{2n-2}^0, & \dots \\ \dots \Delta_{2n+2}^{(1)}, & \Delta_{2n+1}^{(1)}, & \Delta_{2n}^{(1)}, & \Delta_{2n-1}^{(1)}, & \Delta_{2n-2}^{(1)}, & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right.$$

Die untere Grenze der Summen $\sum_{i=1}^n \dot{\xi}_i^0$ ist willkürlich, aber für alle gleich zu wählen. Wir finden also die Größen $\Delta_{2n}^{(k)}$, die

uns in (19) interessieren, in derjenigen Spalte dieses Differenzenschemas, die mit $\sqrt{f} \xi_n^0$ beginnt. Diese Spalten bleiben, wie man sich leicht überzeugt, ungeändert, wenn man die erste Zeile folgendermaßen abändert

$$\dots \sqrt{f} \xi_{n-1}^0, \sqrt{m} \sum_i^{\infty} \xi_i^0, \sqrt{f} \xi_n^0, \sqrt{m} \sum_i^{n+1} \xi_i^0, \sqrt{f} \xi_{n+1}^0 \dots$$

Die Umkehrung der Reihenfolge kompensiert nämlich gerade den Vorzeichenwechsel der Summenglieder. Außerdem lösen wir noch die Koeffizienten \sqrt{f} und \sqrt{m}/a ab¹⁾ und betrachten jetzt also direkt die Differenzenreihen des Schemas

$$(21) \begin{cases} \dots \xi_{n-1}^0, & a \sum_i^{\infty} \xi_i^0, & \xi_n^0, & a \sum_i^{n+1} \xi_i^0, & \xi_{n+1}^0 \dots \\ \dots \delta_{n-1}^{(1)}, & \cdot, & \delta_n^{(1)}, & \cdot, & \delta_{n+1}^{(1)} \dots \\ \dots \delta_{n-1}^{(2)}, & \cdot, & \delta_n^{(2)}, & \cdot, & \delta_{n+1}^{(2)} \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{cases}$$

Die Bedeutung der Zeichen $\delta_n^{(i)}$, die wir für diejenigen Größen des Schemas, welche für uns in Betracht kommen, eingeführt haben, bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung. Man erkennt leicht, daß

$$\Delta_{2n}^{(2k-1)} = \sqrt{f} \delta_n^{(2k)}, \quad \Delta_{2n}^{(2k)} = \frac{\sqrt{m}}{a} \delta_n^{(2k+1)}.$$

Demnach erhalten wir aus (19), indem wir die geraden und ungeraden Glieder trennen,

$$\xi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(v f)^{2k}}{2^{2k} (2k)!} \delta_n^{(2k)} + \frac{1}{a} \sqrt{\frac{m}{f}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(v f)^{2k+1}}{2^{2k+1} (2k+1)!} \delta_n^{(2k+1)}.$$

Durch leichte Umformung geben wir diesem Ausdruck noch, mit Rücksicht auf (4) folgende definitive Gestalt:

$$(22) \quad \xi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{a v f}{2}\right)^{2k}}{(2k)!} \frac{\delta_n^{(2k)}}{a^{2k}} + \frac{1}{a v} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{a v f}{2}\right)^{2k+1}}{(2k+1)!} \frac{\delta_n^{(2k+1)}}{a^{2k+1}}.$$

1) Warum wir auch den Faktor $1/a$ abtrennen, wird sogleich ersichtlich werden (a ist der Abstand zweier Nachbarpunkte in der Ruhelage).

Diese Entwicklung würde nun genau mit der D'Alembertschen Lösung der Wellengleichung übereinstimmen, wenn wir das Wertesystem der ξ_n^0 und das der $\dot{\xi}_n^0$ jedes für sich als kontinuierliche Funktion der Koordinate $x = na$, etwa $\xi(x)$ und $\eta(x)$ auffassen dürften, ferner $a \sum_{i=1}^n \dot{\xi}_i^0$ als ein unbestimmtes Integral $\int^x \eta(x) dx$, und die Differenzenquotienten

$$\frac{\partial_n^{(2k)}}{a^{2k}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial_n^{(2k+1)}}{a^{2k+1}}$$

als die betreffenden Differentialquotienten der Funktionen $\xi(x)$ bzw. $\int^x \eta(x) dx$; als Schallgeschwindigkeit tritt dabei, wie oben vorausgreifend bemerkt, die Größe $a v/2 = a \sqrt{f/m}$ auf.

Um uns hiervon zu überzeugen, erinnern wir uns, daß die von D'Alembert gegebene allgemeine Lösung der Wellengleichung

$$(23) \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$$

die Form hat

$$\xi(x, t) = f(x - ct) + g(x + ct).$$

Ist nun für $t = 0$ vorgeschrieben

$$\xi(x, t)_{t=0} = \xi(x); \quad \left[\frac{\partial \xi(x, t)}{\partial t} \right]_{t=0} = \eta(x),$$

so findet man leicht

$$(24) \quad \xi(x, t) = \frac{1}{2} [\xi(x + ct) + \xi(x - ct)] + \frac{1}{2c} \left[\int_{x-ct}^{x+ct} \eta(x) dx - \int^x \eta(x) dx \right].$$

Entwickelt man nun in die Mac-Laurinsche Reihe nach t , so tilgen sich in der ersten Klammer die ungeraden, in der zweiten die geraden Potenzen von t , und man erhält

$$(25) \quad \xi(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(ct)^{2k}}{(2k)!} \cdot \frac{d^{2k} \xi(x)}{dx^{2k}} + \frac{1}{c} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(ct)^{2k+1}}{(2k+1)!} \cdot \frac{d^{2k+1}}{dx^{2k+1}} \int^x \eta(x) dx.$$

Die formale Übereinstimmung mit der Entwicklung (22) ist ersichtlich.

Aus dem Bildungsgesetz der Koeffizienten $\delta_n^{(2k)}$ und $\delta_n^{(2k+1)}$ nach dem Schema (21) ist ohne weiteres klar, daß die in (22) auftretenden Differenzenquotienten tatsächlich in die betreffenden Differenzialquotienten übergehen, wenn man zur Limite $a = 0$ geht. Genauer gesprochen müßte man dabei folgendermaßen verfahren. Man hätte zwei analytische Funktionen $\xi(x)$ und $\eta(x)$ zu definieren, welche für $x = na$ ($n = -\infty \dots +\infty$) mit den vorgegebenen Werten ξ_n^0 bzw. ξ_n^0 übereinstimmen. Dann hätte man den Grenzübergang (natürlich unter entsprechender Variation von f und m) so zu vollziehen, daß man für jeden Zwischenwert von a , etwa a' , an jeder Stelle na' , an welche *nunmehr* die Ruhelage eines Massenpunktes fällt, die Werte $\xi(na')$ bzw. $\eta(na')$ als ξ_n^0 bzw. ξ_n^0 vorgegeben denkt.

Ein derartiger Grenzübergang ist natürlich physikalisch ziemlich sinnlos. Die Frage, die wir oben aufgeworfen haben, war aber die: Wie muß das System der Anfangswerte beschaffen sein, damit *bei einem bestimmten unveränderlichen* a die durch (9) oder (22) dargestellte Bewegung einige Ähnlichkeit mit der Saitenbewegung hat? Die Antwort läßt sich nun an der Hand der vorstehenden Entwicklungen mit einiger Sicherheit geben, wenn wir auch, wie in der Frage selbst, so in der Antwort auf strenge mathematische Präzision Verzicht leisten müssen.

Das wird nämlich dann der Fall sein, wenn die beiden Größensysteme der ξ_n^0 und der ξ_n^0 genügende Ähnlichkeit mit den Werteverteilungen zweier kontinuierlicher Funktionen von x haben, welche erst auf Strecken, die groß gegen den Punktabstand a sind, merkliche Änderungen aufweisen. Dann werden nämlich zum Mindesten die ersten der in (22) auftretenden Differenzenquotienten sehr angenähert mit den betreffenden Differentialquotienten zusammenfallen, und solange t nicht so groß geworden ist, daß auch solche Glieder der beiden Reihen, für welche das nicht mehr der Fall ist, merklichen Einfluß gewinnen, wird die Bewegung angenähert durch die aus den Anfangswerten gebildete D'Alembertsche Lösung dargestellt werden. Nach genügend langen Zeiten werden allerdings bei endlichem a immer Abweichungen eintreten. Das folgt übrigens auch unmittelbar aus der anfangs erwähnten Fourierschen Methode. Man findet da nämlich (vgl. Born und von Kár-

mán l. c.), daß eine reine Sinuswelle von der Wellenlänge $2\pi a/\varphi^1)$ sich mit der Geschwindigkeit

$$a\sqrt{\frac{f}{m}} \frac{2 \sin \frac{\varphi}{2}}{\varphi} = \frac{a v \sin \frac{\varphi}{2}}{\varphi}$$

fortpflanzt. Es findet also auch für lange Wellen eine wenn auch sehr geringe Dispersion statt. Folglich wird eine willkürlich gestaltete Welle, auch wenn ihre Struktur so grob ist, daß sie im wesentlichen aus *langwelligen* Fourierbestandteilen zusammengesetzt ist, dennoch nach genügend langer Zeit merkliche Formänderungen erfahren, wenn ihre Fourierbestandteile infolge der Dispersion um endliche Stücke getrennt worden sind.

Man könnte nun allerdings meinen, daß der Bedingung des langsamen und regelmäßigen Variierens der Anfangswerte praktisch immer dadurch genügt wird, daß ja bei derartigen molekularmechanischen Bildern nie den Variablen selbst, sondern immer nur ihren Mittelwerten über Bereiche, welche sehr viele Moleküle enthalten, eine physikalische Bedeutung zukommt. Man überzeugt sich leicht, daß alle bisherigen Entwicklungen unverändert gelten, wenn man unter den ξ_n die Mittelwerte derjenigen Größen versteht, welche wir bisher so bezeichnet haben, und zwar Mittelwerte über eine beliebige, aber ein für allemal festgelegte Zahl von benachbarten Massenpunkten.

Diese Überlegung ist stichhaltig, wenn tatsächlich die Mittelwerte der ξ_n oder beliebiger zeitlicher Differentialquotienten derselben oder irgendwelcher aus ihnen *linear* zusammengesetzter Größen mit den beobachtbaren physikalischen Variablen zu identifizieren sind. Wir können uns z. B. auf diesem Wege von der unregelmäßigen Wärmebewegung befreien, welche sich den längeren akustischen Wellen superponiert, und erkennen, daß dieselbe im ganzen keinen Einfluß auf die Ausbreitung der letzteren hat.

Dagegen ist diese Überlegung nicht anwendbar, wenn es sich etwa um die Ausbreitung einer Wärmestörung selbst handelt. Das Analogon einer Wärmestörung in unserem eindimensionalen Punktgebilde wäre im einfachsten Fall etwa

1) φ ist dieselbe Größe wie in (2). Es ist die konstante Phasendifferenz zweier Nachbarpunkte.

so vorzustellen, daß auf einer kleinen Strecke, die aber immer noch sehr groß gegen a sein soll, die ξ_n^0 und ξ_n^0 von 0 verschiedene Werte haben, alle übrigen Punkte aber zur Zeit $t=0$ ungestört sind. Die ξ_n^0 und ξ_n^0 müßte man sich aber auf dieser kleinen Strecke ganz unregelmäßig verteilt denken, so daß sehr oft Nachbarpunkte entgegengesetzte Elongationen und Geschwindigkeiten aufweisen. Die Mittelwerte dieser Größen müssen dann zur Zeit $t=0$ auch in dem gestörten Teil verschwinden. Das Gegenteil würde ja heißen, daß die gestörte Stelle *als Ganzes* eine Verschiebung oder einen Bewegungsimpuls besitzt, was eben *nicht* der Fall sein soll. Die Gleichungen (9) oder (22) liefern dann, auf diese Mittelwerte angewendet, das von vornherein zu erwartende Resultat, daß sie auch zu allen Zeiten und überall $=0$ bleiben werden. Über die Ausbreitung der Wärmestörung erfahren wir aber damit gar nichts, weil diese ja von den *Quadraten* der ξ_n^0 abhängt, deren Mittelwerte natürlich nicht allgemein verschwinden.

Wir wollen auf die Frage an dieser Stelle nicht näher eingehen, sondern nur soviel bemerken: Die Ausbreitung von Störungen dieser Art wird auch nicht mehr die entfernteste Ähnlichkeit mit einer Wellenbewegung aufweisen. Denn schon die ersten Differenzenquotienten des Schemas (21) werden nichts weniger als Differentialquotienten von analytischen Funktionen sein, in welche man die ξ_n^0 und ξ_n^0 zusammenfassen kann, weil diese schon von einem Punkt zum nächsten völlig unregelmäßig variieren werden. Alle Schlüsse, welche man aus der Analogie solcher Punktgebilde, deren einfachsten Repräsentanten wir hier betrachtet haben, mit kontinuierlichen elastischen Medien auf die Ausbreitung von *Wärmestörungen* in solchen Gebilden zu ziehen versucht sein mag¹⁾, scheinen mir daher mit großer Vorsicht aufzunehmen.

1) Vgl. P. Debye, Ann. d. Phys. 43, p. 64 u. 65. 1914; Göttinger Nachr. 1913.p. 144; Vorträge über die kinetische Theorie etc. p. 43 (Teubner 1914); M. Born, Physik. Zeitschr. 15, p. 191. 1914. Natürlich glaube ich ebensowenig wie die Herren Born und Debye, daß ein endliches Kristallstück aus einem Punktgitter ohne alle Unregelmäßigkeiten besteht; schon in einer vor zwei Jahren veröffentlichten Studie über Pyro- und Piezoelektrizität (Wien. Ber. 121 (2a), p. 1948. 1912) habe ich die gegenteilige Annahme gemacht. Aber ich glaube *nicht*, mit Hrn. Born, daß diese Unregelmäßigkeiten für das Zustandekommen endlicher Wärmeleitungsphänomene *wesentlich* sind, wenn sie auch die

Anhang.

Die Gruppengeschwindigkeit in der elastischen Punktreihe.

Die zuletzt vorgebrachten Überlegungen scheinen vielleicht auf den ersten Blick mit den Resultaten der Fourier'schen Analyse unseres Punktgebildes in Widerspruch zu stehen. Wie oben beiläufig erwähnt, läßt sich zeigen, daß eine reine Sinuswelle von der Wellenlänge

$$(1) \quad \lambda = \frac{2\pi a}{\varphi}$$

sich mit der Geschwindigkeit

$$(2) \quad c = 2a \sqrt{\frac{f}{m}} \frac{\sin \frac{\varphi}{2}}{\varphi} = \frac{av \sin \frac{\varphi}{2}}{\varphi}$$

fortpflanzt, und zwar ohne irgendeine Formänderung. Den kleinsten Wert nimmt c für $\varphi = \pi$ an, also für $\lambda = 2a$. Es sind das zugleich die kürzesten Wellen, von denen man in unserem Punktgebilde vernünftigerweise sprechen kann. Für sie hat c den Wert

$$c_{\min} = \frac{av}{\pi} = 0,658 \cdot c_{\infty},$$

wenn wir den Grenzwert für lange Wellen

$$\frac{av}{2} = c_{\infty}$$

setzen. Es hat danach den Anschein, als wäre die Dispersion selbst für die kürzesten Wellen nicht sehr bedeutend und als müßten sich demnach auch solche Störungen, welche größtenteils aus Fourierbestandteilen von kleiner Wellenlänge bestehen, mit einer Geschwindigkeit ausbreiten, die von der Schallgeschwindigkeit der Größenordnung nach nicht verschieden ist.

Dieser Schluß ist unrichtig, und zwar aus folgendem Grund. c ist die Geschwindigkeit einer homogenen Welle, welche durch die ganze Punktreihe hindurchläuft, die sogenannte *Phasengeschwindigkeit*. Diese ist bekanntlich in dispergierenden Medien immer etwas verschieden von der *Signalgeschwindigkeit*.

Größe der Wärmeleitungs-konstante beeinflussen mögen. Und ich glaube nicht, mit Hrn. Debye, daß es notwendig ist, Abweichungen vom Hooke'schen Gesetz anzunehmen, um einen endlichen Wert für die Wärmeleitfähigkeit zu erhalten.

keit; die letztere läßt sich für ein beliebig gestaltetes Signal überhaupt nicht angeben, weil sie von der Gestalt des Signals abhängt. Besteht dasselbe aus dem „Wellenkopf“ einer im übrigen homogenen Welle, so pflegt man bekanntlich als Signalgeschwindigkeit die sogenannte *Gruppengeschwindigkeit* anzusehen, d. i. die Geschwindigkeit, mit der die Interferenzminima eines Wellenzuges fortschreiten, der aus zwei einfachen Wellen von nahe benachbarter Frequenz superponiert ist. Die Gruppengeschwindigkeit v hat bekanntlich den Wert

$$(3)^1) \quad v = c \left(1 + \frac{\tau}{c} \frac{dc}{d\tau} \right)^{-1}.$$

τ ist die Schwingungsdauer. Führt man statt c die Wellenlänge

$$(4) \quad \lambda = c\tau$$

ein, so findet man nach leichter Umformung

$$(5) \quad v = \frac{d\left(\frac{1}{\tau}\right)}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)}.$$

In unserem Falle ist nun nach (1), (2) und (4)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c}{\lambda} = \frac{\nu \sin \frac{\varphi}{2}}{2\pi}; \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\varphi}{2\pi a};$$

also

$$v = c_{\infty} \cos \frac{\varphi}{2}.$$

Die Gruppengeschwindigkeit unseres Gebildes geht also für die kürzesten Wellen ($\varphi = \pi$) gegen Null. Hierdurch ist, glaube ich, der Widerspruch zwischen den oben aufgestellten Behauptungen und der scheinbar geringen Dispersion, die sich aus der Fourierschen Analyse ergibt, behoben.

Wien, II. physikalisches Institut der Universität,
5. März 1914.

1) Der gewöhnlich benutzte Wert

$$v = c \left(1 - \frac{\tau}{c} \frac{dc}{d\tau} \right)$$

ist eine Annäherung, die nur bei geringer Dispersion gestattet ist.

(Eingegangen 6. März 1914.)

5. Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes; von A. v. Malinowski.

Ein kurzer Bericht über die Resultate der vorliegenden Untersuchungen wurde im vorigen Jahre in der Physikalischen Zeitschrift¹⁾ publiziert. Dabei wurden drei in engem Zusammenhang miteinander stehende Kurven angegeben, welche die Änderung der Intensität der Resonanzstrahlung im Magnetfelde, die Änderung der Absorption dieser Strahlung und diejenige der Intensität der sekundären Resonanz repräsentieren. Außer einer ausführlicheren Mitteilung über die Art und Weise, auf welche die Arbeit ausgeführt wurde, soll hier die Breite der Linie λ 2536,7 Å., oder vielmehr ihrer Komponenten, ebenso wie die Änderung des Absorptionskoeffizienten für verschieden dicke Schichten eingehender untersucht und auch numerische Daten über Änderung der Absorption im Magnetfelde bei verschiedenem Luftdruck angegeben werden.

Als Ausgangspunkt für diese Versuche diente die höchst interessante Entdeckung von Hrn. Wood²⁾ einer besonderen Art der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes, welche er „Resonanzstrahlung“ nannte. Es hat sich nämlich ergeben, daß ein evakuiertes Quarzgefäß, das ein Tröpfchen Quecksilber enthält und mit einer Quecksilberbogenlampe bestrahlt wird, nach allen Seiten monochromatisches Licht von einer einzigen Wellenlänge λ 2536,7 Å. emittiert. Untersucht mit Hilfe des Spektrographen, zeigte sich diese Linie sehr scharf und einfach. Ferner zeigte sich, daß zur Erregung dieser Strahlung von sämtlichen Linien des Bogenspektrums wieder die Linie λ 2536,7 Å. allein wirksam ist, und zwar nur dann, wenn sie nicht umgekehrt erscheint. Dabei war die Strahlung durch

1) A. v. Malinowski, Phys. Zeitschr. 14. p. 884. 1913.

2) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. 13. p. 353. 1912.

den Quecksilberdampf, welcher sich in einem evakuierten Gefäß befand, sehr stark absorbierbar.

Die ausgesprochen selektive Absorption dieser Strahlung ermöglicht eine ziemlich einfache Methode der Untersuchung, welche zuerst König für den Fall des Natriumlichtes angegeben hatte, anzuwenden. Sie besteht darin, daß die Lichtquelle zwischen die Pole eines Elektromagneten gesetzt wird, während das absorbierende Medium sich außerhalb des Magnetfeldes befindet, und es wird die Änderung der Absorption unter Einwirkung der verschiedenen starken Felder bestimmt. Auf diese Weise ist es möglich, einige Schlüsse über die Gestalt und Breite der Linie und auch über die Dämpfung der Lichtschwingungen¹⁾ zu ziehen. Was die Messungen selbst betrifft, so war es möglich, für den Fall der Resonanzstrahlung unmittelbar die Intensität der emittierten Strahlung zu messen, während im Falle des Natriumlichts sie erst aus den Polarisationserscheinungen ermittelt werden konnte.

Die ganze Arbeit zerfällt in drei Teile: 1. Untersuchung der Absorption in verschiedenen dicken Schichten (selektive Absorption). 2. Bestimmung der Änderung der Absorption einer bestimmten Schicht im Magnetfeld und 3. Ermittlung des Einflusses des Luftdrucks auf die Resonanzkurve. (Sie wurde beinahe bei derselben Anordnung der Apparate ausgeführt.)

Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle diente eine schmale „Resonanzlampe“²⁾, welche aus einem Messingkästchen mit zwei senkrecht zueinander aufgekitteten Platten aus kristallinischem Quarz bestand. Die Platten waren $1 \times 2,5$ cm und $2,5 \times 2,5$ cm groß. Im Gefäß befand sich ein Tropfen Quecksilber, und ein Ansatzrohr führte zur Luftpumpe. Die Lampe wurde zwischen die Pole eines großen Rhumkorff-Elektromagneten gesetzt (Fig. 1), so daß die breitere Seite der Bohrung in einem der Pole zugewandt war. Die Polschuhe waren zugespitzt und der eine von ihnen besaß eine Öffnung von 0,6 cm Durchmesser. Das Magnetfeld, welches mit einer Probespule geprüft war,

1) Vgl. Mandelstamm, Phys. Zeitschr. 11. p. 752. 1910; G. v. Ubisch, Phys. Zeitschr. 11. p. 753. 1910.

2) R. W. Wood, l. c.

ergab sich bis auf 2—3 Proz. als homogen an der Stelle, wo sich die Lampe befand. Zur Erregung der Resonanzstrahlung diente eine Quecksilber-Amalgamlampe aus Quarz von Heraeus. Das Licht dieser Erregerlampe fiel durch das schmale Fenster der Resonanzlampe senkrecht zur Achse des Elektromagneten ein, und wurde mit einem Quarz-Fluoridachromat in der Nähe des breiteren Fensters konzentriert. Ein photographischer Verschuß, der in den Strahlengang der Erregerlampe eingesetzt war, ermöglichte die Resonanzlampe zu erregen bzw. die Emission zu verhüten. Die aus der Resonanzlampe austretende Strahlung wurde mit Hilfe einer Flußspatlinse, welche im Innern der erweiterten Bohrung des Elektro-

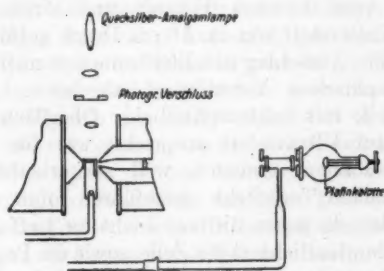


Fig. 1.

magneten eingesetzt war, parallel gemacht. Nach dem Austreten aus der Bohrung traf das Licht ein Absorptionsgefäß, welches wieder Quecksilberdampf bei Zimmertemperatur enthielt. Dies Gefäß bestand aus einem an den Enden plangeschliffenen und mit Quarzplatten verschlossenen Messingrohr. Ein Ansatzrohr führte unter Zwischenschaltung eines Schliffs zur Luftpumpe. Das Absorptionsgefäß befand sich zwischen zwei Blenden und konnte aus dieser Stelle durch Drehen des Schliffs entfernt werden. Die Entfernung des Gefäßes vom Rande des Elektromagneten betrug 9 cm. An dieser Stelle war keine magnetische Wirkung mehr zu befürchten, da schon in der Entfernung von 2 cm vom Rande das Feld nur 1 Proz. der Intensität zwischen den Polen betrug. Die Intensität der Strahlung nach dem Austritt aus dem Absorptionsgefäß wurde mit einer photoelektrischen Zelle, welche

sich hinter der zweiten Blende befand, gemessen. Die Intensität des Magnetfeldes wurde mit Hilfe der Probespule durch Vergleich mit bekannten Feldern von drei Etalonspulen nach Paschen¹⁾ bestimmt. Die photoelektrische Zelle war ziemlich einfacher Art.²⁾ Den lichtempfindlichen Teil bildete eine kleine, sorgfältig polierte Platinkalotte, welche in Verbindung mit dem negativen Pole einer Hochspannungsbatterie stand. In einiger Entfernung von der Kalotte wurden zwei miteinander verbundene und gut isolierte Platinfäden gespannt, welche mit einem der Binante eines Elektrometers und zugleich, vermittels eines großen Amylalkoholwiderstandes, mit der Erde in Verbindung standen. Der andere Binant des Elektrometers wurde ebenfalls geerdet. Die Zelle besaß ein mit einer Quarzplatte verschlossenes Fenster und einen Hahn. Sie wurde mit Wasserstoff von ca. 16 cm Druck gefüllt. Es wurde der erste größte Ausschlag des Elektrometers nach dem Öffnen des photographischen Verschlusses abgelesen. Eine photoelektrische Zelle mit lichtempfindlicher Oberfläche aus Platin, welche nur auf Ultraviolett anspricht, war für diese Untersuchungen besonders geeignet, weil sie erlaubte, die Messungen bei hellem Tageslicht auszuführen, ohne irgendwelche Vorsichtsmaßregeln gegen diffuses Licht zu treffen.

Um die Empfindlichkeit der Zelle, sowie die Proportionalität zwischen Elektrometerausschlag und einfallender Intensität zu prüfen, wurde mit Hilfe eines Quarzmonochromators die Linie λ 2536,7 Å. des Spektrums einer Quecksilberlampe isoliert und als paralleles Lichtbündel in die Zelle geleitet. Vor dem Spalte des Monochromators war ein Schirm aufgestellt, welcher ein durch zwei Messingplatten verschlossenes Fenster besaß. Jede Platte bedeckte ungefähr die Hälfte des Fensters. Zunächst wurde eine Hälfte des Fensters geöffnet und der Ausschlag des Elektrometers beobachtet. Er war gleich 47,4 mm. Dann wurde die erste Hälfte des Fensters geschlossen und die zweite geöffnet. Das Elektrometer zeigte einen Ausschlag von 46,1 mm. Bei ganz geöffnetem Fenster betrug der Ausschlag 93,9 mm, was in den Grenzen der Beobachtungsfehler mit der Summe der beiden vorher beobachteten Ausschlägen 93,5 mm übereinstimmt. Somit wurde die Proportionalität

1) F. Paschen, Phys. Zeitschr. 6. Nr. 12. p. 371.

2) H. Kreussler, Ann. d. Phys. 6. p. 412. 1901.

als erwiesen betrachtet. Zu denselben Resultaten führten die Messungen der Elektrometerausschläge, indem die Lichtintensität mit schnell rotierenden Sektoren von veränderlichem Flächeninhalt auf einen bestimmten Bruchteil abgeschwächt wurde.

Um die Messungen an der Resonanzstrahlung ausführen zu können, war es nötig, diese Strahlung mit möglichst konstanter Intensität zu bekommen. Gleich nach dem Anzünden der erregenden Quecksilberlampe und einige Sekunden nachher ist die Resonanzstrahlung sehr intensiv, um dann rasch auf einen bedeutend kleineren Wert zu sinken.¹⁾

Es ist sehr interessant, diesen Effekt durch die photoelektrische Methode zu beobachten. In dem Momente, wo durch Zerreißen des Quecksilberfadens das Bogenlicht entsteht, sieht man einen kolossalen Ausschlag des Elektrometers (bis 1000 Sek.-T.), welcher 8—10mal so groß ist als einige Sekunden nachher. Aber die Strahlung, welche noch übrig blieb, besaß doch eine genügende Intensität (über 100 Sek.-T.), um die Messungen zu ermöglichen, wenn die Quecksilberlampe mit möglichst schwachem Strom brannte. Nach einer Stunde Brennen war die Strahlung ungefähr konstant. Immerhin wurden, um die Fehler, welche durch unvermeidliche Intensitätsschwankungen der Erregerstrahlung verursacht werden konnten, möglichst zu verkleinern, alle Messungen der Absorption derart ausgeführt, daß man immer die Ausschläge des Elektrometers: einmal mit dem absorbierenden Medium und unmittelbar nachher ohne dasselbe verglich. Das Entfernen und wieder Einsetzen des Absorptionsrohrs zwischen die Blenden wurde durch das Drehen des Schiffs um einen kleinen Winkel bewirkt. Solche abwechselnde Messungen wurden immer wiederholt, bis mindestens vier nacheinanderfolgende Beobachtungen Werte der Ausschläge ergaben, welche sich nicht über 3 Proz. voneinander unterschieden. Als Beispiel dafür sind die Messungen der Reflexion an den Quarzplatten (Tab. 1) völlig angegeben. Sie bestehen aus vier Serien solcher Beobachtungen. Aus jeder Serie wurde einzeln der Mittelwert berechnet, und dann einen Mittelwert aus diesen Zahlen gebildet. Andere Tabellen enthalten nur das definitive Resultat der Rechnung.

1) Vgl. R. W. Wood, l. c.

Reflexion an den Quarzplatten.

Während der Versuche war die Absorptionsröhre immer mit denselben zwei Quarzplatten verschlossen, so daß der Lichtverlust durch Reflexion an den Platten nur einmal zu bestimmen war. Um diesen Verlust zu ermitteln, wurde ein Pappenrohr, welches den Absorptionsröhren ähnlich und mit denselben Platten verschlossen war, zwischen die Blenden eingesetzt. Die erste Kolonne der Tab. 1 gibt die Werte der Elektrometerausschläge J , nachdem das Licht das Rohr passierte, die zweite — J_0 — ohne dasselbe, und die dritte gibt das Verhältnis von $J/J_0 \times 100$.

Tabelle 1.

J	J_0	$\frac{J}{J_0} \times 100$
74,3	99	76,8
76,2	97	
79,3	105	77,0
80,5	103	
80,5	104	
81,0	105	77,3
79,0	102	
72,0	97	75,8
73,5	95	

Mittel 76,7

Der theoretisch berechnete Verlust des Lichtes durch Reflexion an 4 Flächen ergibt sich zu 21,3 Proz. (Br.-Exp. $n = 1,60$), so daß der experimentell gefundene Wert nicht viel davon abweicht. Es müßten also die Zahlen, welche die Lichtintensität nach dem Durchgang durch die Absorptionsröhre angaben, mit dem Faktor $1/76,7 = 1,30$ multipliziert werden, um die Korrektur wegen Reflexionsverlust an den Endplatten anzubringen.

Absorption der Resonanzstrahlung in verschiedenen dicken Schichten des Quecksilberdampfes. (Selektive Absorption.)

Bei diesen Versuchen wurde die Anordnung der Apparate nicht geändert, nur war der Elektromagnet ganz entmagnetisiert und zwischen die Blenden vor der photoelektrischen Zelle der Reihe nach Absorptionsröhren von folgender Länge eingesetzt: 42, 18, 5, 2, 1,2 mm. Ihr Durchmesser war ca. 2 cm. Durch das Einsetzen von Blenden und Schirmen aus schwarzem Papier wurde dafür gesorgt, daß das zerstreute Licht der Quecksilberlampe nicht in die photoelektrische Zelle gelangen konnte. Zur Kontrolle, daß die Strahlung, welche aus der Resonanzlampe austritt, diffuses Licht der erregenden Lampe nicht enthielt, wurden zuerst mit Hilfe eines Quarzspektro-

graphen Aufnahmen gemacht. Dieselben zeigten immer nur eine einzige Linie λ 2536 Å. Später wurde zwischen den Messungen selbst, ohne irgend etwas in der Anordnung zu ändern, öfters folgender Kontrollversuch gemacht. Man läßt Luft in die Resonanzlampe eintreten¹⁾ und vergleicht die Ausschläge des Elektrometers bei evakuierter und mit Luft gefüllter Resonanzlampe. Die Ausschläge bei Luftfüllung waren etwa 2—3 Proz. derer bei evakuierter Lampe. Außerdem ist die Strahlung, welche eine mit Luft gefüllte Resonanzlampe ausstrahlen kann, doch sehr stark absorbierbar in der evakuierten Absorptionsröhre, was dafür spricht, daß der Hauptteil dieser Strahlung der Resonanzstrahlung zukommt.

Tabelle 2.

Länge der Röhre cm	$\frac{J}{J_0} \times 100$ (beob.)	k	$\frac{J}{J_0} \times 100$ (berechn.)
4,2	4,9	0,72	—
1,8	9,5	1,31	7,7
0,5	41,5	1,76	36,9
0,2	65,0	2,15	65,5
0,12	76,6	2,22	76,8

In Tab. 2 sind die Beobachtungsergebnisse über Absorption an Röhren von verschiedener Länge zusammengestellt. Die erste Kolonne enthält die Länge der Röhre in Zentimetern, die zweite das Verhältnis von $J/J_0 \times 100$, korrigiert auf die Reflexion an den Quarzplatten, und die dritte gibt den Absorptionskoeffizient k für jede Schichtdicke, berechnet nach der Formel: $J/J_0 = e^{-kl}$, wo e die Basis der natürlichen Logarithmen, und l die Schichtdicke bezeichnet. Wie die Zahlen der vierten Kolonne berechnet wurden, ist weiter unten angegeben. Man sieht aus dieser Tabelle, daß der Absorptionskoeffizient k mit dem Übergang von dicken zu dünneren Schichten systematisch wächst. Für sehr dünne Schichten, 2, 1,2 mm, liegt diese Änderung schon in den Grenzen der

1) Damit sollte die Resonanz zum Verschwinden gebracht werden.
B. W. Wood, l. c.

Beobachtungsfehler, welche immerhin einige Prozent betragen müssen.

Diese Erscheinung, welche bei jeder selektiven Absorption eintreten muß, ist leicht erklärbar, wenn wir annehmen, daß die Emissionslinie genau dieselbe Struktur wie die Absorptionslinie besitzt. Dann ist das Absorptionsvermögen für jede Frequenz der Linie verschieden, und das Licht im ganzen wird desto weniger absorbierbar, je dicker die vorher von ihm passierte Schicht ist, weil nach dem Durchgang durch jede absorbierende Schicht die Linie mehr und mehr umgekehrt erscheint.

Erörterung der Resultate. Selektive Absorption.

Von diesem Standpunkte aus hat die Erscheinung der selektiven Absorption Hr. Gouy¹⁾ untersucht und ein wichtiges Material durch die Beobachtungen an gefärbten Flammen zusammengestellt. Die Herren F. Ladenburg und F. Reiche²⁾ haben in einer eingehenden Untersuchung vor kurzem die Theorie der selektiven Absorption entwickelt, indem sie sich auf die Formeln von Drude und Voigt, welche die Struktur der Absorptionslinie unter Vernachlässigung des Dopplereffekts angeben, stützten. Die Folgerungen dieser Theorie stimmen sehr gut mit den Erfahrungstatsachen überein. Da die Beobachtungen von Hrn. Gouy bei Atmosphärendruck gemacht wurden, darf angenommen werden, daß die Breite der Linien viel größer war als die Verbreiterung, welche durch Dopplereffekt verursacht wird. Für die Emission in sehr verdünnten Gasen, insbesondere im Falle der Resonanzstrahlung, bei welcher der Luftdruck auf einige tausendstel Millimeter reduziert wird, ist der Dopplereffekt fast ausschließlich für die Breite der Linie maßgebend, wie es weiter aus der „Resonanzkurve“ ersichtlich wird. Deshalb scheint es berechtigt zu sein, in diesem Falle die selektive Absorption nach der Formel von Lord Rayleigh zu behandeln.

Wir nehmen an, daß in der Emissionslinie die Verteilung der Energie dem Gesetze

1) Vgl. z. B. Journ. de Phys. 9. p. 19. 1880.

2) F. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. 11. p. 181. 1913.

$$(1) \quad J_n = J_0 e^{-\varepsilon^2 n^2}$$

folgt, wobei J die Intensität des Lichtes für ein bestimmtes n bedeutet, J_0 die Intensität im Zentrum der Linie,

$$n = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda},$$

wobei λ_0 und λ die Wellenlängen für das Zentrum und für den betrachteten Teil der Linie sind. ε ist eine Konstante, welche von der Temperatur und dem Molekulargewicht des leuchtenden Gases abhängt. Weiter nehmen wir an, daß das Absorptionsvermögen k einer unendlich dünnen Schicht des Dampfes wieder demselben Gesetze folgt. So bekommen wir für jede Frequenz n einen besonderen Absorptionskoeffizienten

$$k_n = k_0 e^{-\varepsilon^2 n^2},$$

wenn k_0 den Absorptionskoeffizient für die Mitte der Linie bedeutet. Im Falle, daß das absorbierende Medium und die Emissionsquelle dieselbe Temperatur besitzen, hat auch die Konstante ε denselben Wert. Für einen bestimmten Wert von n wird die Intensität des Lichtes J_n , nach dem Durchgang durch eine unendlich dünne Schicht von der Dicke dl , verkleinert um die Größe

$$dJ_n = J_n k_n dl = J_n k_0 e^{-\varepsilon^2 n^2} dl,$$

woraus:

$$J_n = J_n^0 \cdot e^{-k_0 l \varepsilon^2 n^2},$$

wobei J_n^0 die Intensität des Lichtes der Frequenz n an der Grenze der absorbierenden Schicht ist. Wenn wir sie durch die Intensität J_0 des Zentrums der Linie nach der Formel (1) ausdrücken, so wird:

$$(2) \quad J_n = J_0 e^{-\varepsilon^2 n^2} \cdot e^{-k_0 l \varepsilon^2 n^2}.$$

In Wirklichkeit wird die volle Intensität J' des Lichtes beobachtet, welche durch folgendes Integral gegeben ist:

$$J' = \int_{-\infty}^{+\infty} J_n dn.$$

Für die Anfangsintensität des Lichtes J_0' bekommen wir den Ausdruck:

$$J'_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} J_0 e^{-\varepsilon^2 n^2} dn = \frac{\sqrt{\pi}}{\varepsilon} J_0,$$

und für die Intensität J' des Lichtes, welches durch eine absorbierende Schicht von der Dicke l hindurchgegangen ist:

$$J' = J_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2 n^2} \cdot e^{-k_0 l \cdot \varepsilon} e^{-\varepsilon^2 n^2} dn.$$

Durch die Substitution $\varepsilon n = z$ wird:

$$J' = \frac{1}{\varepsilon} J_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} \cdot e^{-k_0 l \cdot \varepsilon} dz.$$

Die Entwicklung in eine Reihe nach Potenzen von $k_0 l \varepsilon^{-1}$ gibt:

$$e^{-k_0 l \cdot \varepsilon} = 1 - k_0 l \cdot \varepsilon^{-1} + \frac{k_0^2 l^2}{1 \cdot 2} \cdot \varepsilon^{-2} - \dots + \frac{(-1)^n k_0^n l^n}{n!} \varepsilon^{-n},$$

wodurch:

$$\begin{aligned} J' &= \frac{J_0}{\varepsilon} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz - k_0 l \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz + \frac{k_0^2 l^2}{1 \cdot 2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz \dots \right. \\ &\dots + \frac{(-1)^n k_0^n l^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz \left. \right\} = \frac{J_0 \sqrt{\pi}}{\varepsilon} \left\{ 1 - \frac{k_0 l}{\sqrt{2}} + \frac{k_0^2 l^2}{1 \cdot 2 \sqrt{3}} - \dots \right. \\ &\quad \left. \dots + \frac{(-1)^n \cdot k_0^n l^n}{n! \sqrt{n+1}} \right\}. \end{aligned}$$

Das Verhältnis dieser Intensität zur Anfangsintensität J'_0 ist:

$$(3) \quad \frac{J'}{J'_0} = 1 - \frac{k_0 l}{\sqrt{2}} + \frac{k_0^2 l^2}{1 \cdot 2 \cdot \sqrt{3}} - \dots + \frac{(-1)^n \cdot k_0^n l^n}{n! \sqrt{n+1}} \dots$$

Der Absorptionskoeffizient k_0 für die Mitte der Absorptionslinie kann auf experimentellem Wege folgendermaßen bestimmt werden: Für sehr dünne Schichten kann man die Reihe (3) mit den ersten Gliedern abbrechen, dann ist:

$$\frac{J'}{J'_0} = 1 - \frac{k_0 l}{\sqrt{2}}.$$

Wenn man für sehr dünne Schichten den gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten k (nach der Formel

$$\frac{J'}{J_0} = e^{-k l}$$

berechnet) kennt, muß sein

$$(4) \quad k_0 = k \sqrt{2}.$$

In der Formel (3) ist die Konstante ε , welche die Form der Linie angibt, nicht enthalten. Die Linien können also etwas breiter sein, als es durch den Dopplereffekt allein hervorgerufen würde; trotzdem kann, wenn eine angenäherte Darstellung ihrer Form durch die Rayleighsche Formel (1) mit beliebigem Wert für ε möglich ist, das Absorptionsphänomen wieder durch die Formel (3) dargestellt werden.

Auf dem Diagramm (Fig. 2) wird graphisch dargestellt: 1. Die Intensitätsverteilung für die Quecksilberlinie λ 2536 Å nach der Formel (1) gezeichnet (Kurve 1). 2. Die geänderte Form der Linie, nachdem sie eine absorbierende Schicht des Quecksilberdampfes im Vakuum von der Dicke 2, 1 und 0,5 cm passiert hat. (Die Kurven (2), (3) und (4)). Für die Dicke der Schicht, welche größer als 0,5 cm ist, beginnt sich die Linie umzukehren, mit der Bildung von zwei Maxima, welche desto weiter voneinander entfernt sind, je größer die Schichtdicke ist. Die letzten Kurven sind nach der Formel (2) gezeichnet.

Auf Grund der letzten Werte für den Absorptionskoeffizienten k der Tab. 2 kann man für unendlich dünne Schichten den Wert $k = 2,2$ annehmen. Dann ist der Koeffizient k_0 der Formel (3), nach (4):

$$k_0 = 2,2 \sqrt{2} = 3,11.$$

Die vierte Kolonne der Tab. 2 enthält die Werte für $J/J_0 \times 100$, berechnet nach der Formel (3). Für Werte von l größer als 1,8 cm wurde die Rechnung nicht fortgesetzt, weil dann die Reihe sehr schwach konvergent zu werden beginnt.

Die berechneten Werte für $J/J_0 \times 100$ sind von den beobachteten nicht sehr verschieden. Wenn wir die beiden graphisch auftragen (Fig. 3), so gibt die obere Kurve (Punkte mit * bezeichnet) die experimentell gefundenen Werte an, während durch die untere (Punkte mit \odot bezeichnet) die Formel (3) dargestellt wird. Es scheint für die größeren Schicht-

dicken das Licht weniger absorbierbar zu sein, als es nach der Theorie sein sollte. Der Grund dafür kann in der Verschiedenheit der Struktur von Emissions- und Absorptionslinie liegen. Es kann nämlich die Dicke der emittierenden Schicht von Einfluß auf die Breite der Linie zu sein. Zwar war bei diesen Versuchen die leuchtende Schicht ziemlich dünn (ca. 0,6 cm), aber wegen der starken Absorption kann die Emissionslinie auch dann schon etwas verbreitert sein. (Die Vergrößerung der Halbbreite der Linie kann, wie weiter auseinandergesetzt wird, von der Größe $0,26 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. sein, d. h. etwa $\frac{1}{4}$ der theo-

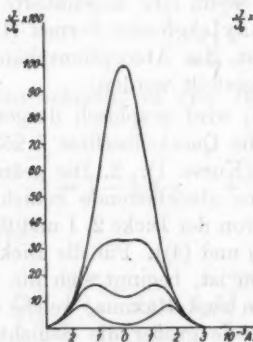


Fig. 2.

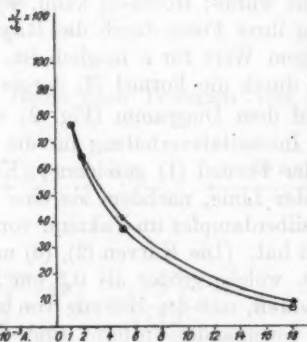


Fig. 3.

retischen Halbbreite $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. betragen.) In der Tat war, als die schmale Resonanzlampe durch eine andere (Quarzplatten $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$) ersetzt und dadurch die emittierende Schicht etwa verdreifacht wurde, die Resonanzstrahlung ganz bedeutend schwächer absorbierbar, was nur durch die Änderung der Gestalt der emittierenden Linie erklärt werden kann.

Untersuchungen im Magnetfeld.

Zu diesen Versuchen wurde ein Absorptionsrohr von der Länge 1,8 cm benutzt, welches, ebenso wie früher, hoch evakuiert war. Es sollte die Änderung des Absorptionsvermögens des Quecksilberdampfes untersucht werden, indem die Lichtquelle den verschieden starken magnetischen Feldern ausgesetzt war. Zunächst war es notwendig, das Verhalten der Lichtquelle selbst im Magnetfelde zu untersuchen. Eine Änderung

der Intensität der Resonanzstrahlung war schon aus dem Grunde leicht zu vermuten, weil bei der magnetischen Aufspaltung die Schwingungsperiode der resonierenden Moleküle und somit auch die Bedingungen für das Vorhandensein der Resonanz sich ändern.

Lichtintensität der Resonanzlampe im Magnetfelde.

Es wurde folgender Versuch ausgeführt. Das Absorptionsgefäß wurde entfernt, und die Ausschläge des Elektrometers gemessen, indem die Resonanzlampe unter Einwirkung von

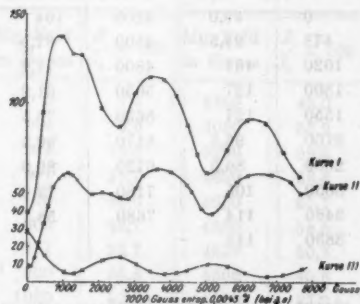


Fig. 4.

verschieden starken Feldern stand. Es ergaben sich die Werte der Tab. 9. Wenn wir als Ordinaten die Elektrometerausschläge und als Abszissen die Feldstärken auftragen, so bekommen wir die Kurve 1 (Fig. 4). Wenn wir für die magnetische Aufspaltung der Linie $\lambda 2536,7 \text{ \AA.}$ den Wert $\frac{3}{2}a$ annehmen, wie es für die stärkeren Felder gilt¹⁾, so entspricht einem Magnetfelde von 1000 Gauss eine Verschiebung der Komponenten der Linie um $0,0045 \text{ \AA.}$ Die Form der erhaltenen Kurve läßt sich leicht auf folgende Weise erklären. Die Linie $\lambda 2536,7 \text{ \AA.}$, welche von der leuchtenden Schicht der Quecksilberlampe emittiert wird, kann so breit sein, daß ihre Intensität auf dem Gebiete, auf welches sich die Kurve bezieht, nur langsam abnimmt. Dazu bedarf es einer ganz mäßigen Breite der Linie von ca. $0,1 \text{ \AA.}$, was im Falle einer Bogenlinie wohl möglich ist. Außerdem kann in der Quecksilberlampe

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. **35**. p. 860. 1911.

eine kältere absorbierende Dampfschicht vorhanden sein. Sie absorbiert sehr stark den mittleren Teil der leuchtenden Linie und kann in der Nähe noch einige Absorptionslinien besitzen, so daß auf diese Weise die Intensität des durch diese Schicht hindurchgelassenen Lichtes für die mittlere Frequenz gering ist.

Tabelle 3.

Mg.-Feld in Gauss	Elektrom. ausschl.	Mg.-Feld in Gauss	Elektrom. ausschl.
0	39,0	4200	104
473	94,5	4500	87,5
1020	137	4800	71,2
1300	127	5050	61,2
1550	127	5630	73,5
2100	96,5	6170	90,2
2600	86,5	6720	89,0
3050	105	7180	72,2
3460	114	7680	58,7
3850	113		

Die Intensität steigt aber in der Entfernung von ca. 0,004 Å. bis zu einem maximalen Wert an und liefert dann noch weitere Schwankungen. Wenn die Resonanzlinie einfach wäre, so könnte man aus der Intensität der Resonanzstrahlung die Stellen der Absorptionslinien angeben. Weil die Resonatoren, deren Eigenfrequenz magnetisch geändert wurde, da am stärksten erregt werden, wo die Intensität des Lichtes von der betreffenden Frequenz am größten ist, so sollten die Maxima der Kurve 1 den Intervallen zwischen den Absorptionslinien, also den Stellen, wo der leuchtende Hintergrund sozusagen sichtbar ist, entsprechen. Diese drei Maximas, deren Größe mit der Entfernung von der Mitte der Linie ziemlich langsam abnimmt, könnten auch einen Begriff von der Intensitätsabnahme in der leuchtenden Bogenlinie vermitteln. Aber wegen einer komplizierteren Struktur der Resonanzlinie und einer wahrscheinlichen Entwicklung des Zeemaneffektes, sobald die Aufspaltung soweit ist, daß die Linien übereinander greifen, bleibt die Zahl und Lage der Absorptionslinien unbestimmt.

Änderung der Absorption der Resonanzstrahlung im Magnetfelde.

Wegen der Änderung der Lichtstärke der Resonanzlampe selbst im Magnetfelde wurden je zwei Ausschläge des Elektrometers in demselben Felde miteinander verglichen: einer mit Absorptionsgefäß und der zweite ohne dasselbe. Bei einer Reihe von Beobachtungen wurden folgende Zahlen gefunden für das Verhältnis J des durchgegangenen Lichtes zu J_0 der ganzen Intensität ohne Absorptionsgefäß (Tab. 4). Dabei ist

Tabelle 4.

Mg.-Feld in Gauss	$\frac{J}{J_0} \times 100$	Mg.-Feld in Gauss	$\frac{J}{J_0} \times 100$
0	7,4	2850	46,0
114	8,6	3050	52,9
214	12,8	3250	59,6
341	21,1	3650	63,6
473	32,0	4050	61,7
600	42,1	4500	54,5
751	52,7	4650	50,8
900	56,8	4900	40,8
1020	59,5	5200	37,3
1150	60,8	5630	49,3
1300	60,0	5900	56,7
1400	56,7	6300	59,5
1850	49,0	6900	60,9
2100	50,4	7430	56,5
2350	49,5	7680	49,5
2600	47,6	8080	53,3

noch eine Korrektur auf den Verlust des Lichtes durch Reflexion an den Quarzplatten anzubringen, welche als ein Multiplikationsfaktor von 1,30 bei dem Intensitätsverhältnis $J/J_0 \times 100$ eingeht (p. 940). Wenn wir als Ordinaten das Verhältnis $J/J_0 \times 100$ und als Abszissen die Feldstärken auftragen, so bekommen wir die Kurve 2. Die Form der Kurve, welche, durch die Lage ihrer Maximas eine große Ähnlichkeit mit der Kurve 1 hat, zeigt wieder, daß wir entweder bei der Absorption oder bei der Resonanzstrahlung selbst mit mehreren Linien zu tun haben. Das Gebiet, auf welches sich die beiden Kurven beziehen, beträgt ca. 0,04 Å., so daß die Linien spektroskopisch

nicht mehr trennbar sind. Wenn wir gegenüber der einfachen Resonanzlinie auch eine einfache Absorptionslinie hätten, dann sollten wir statt der beobachteten komplizierten Kurve eine einfache Abklingungskurve, ähnlich der, welche die aufgenommene Energie im Falle von zwei verstimmten Resonatoren angibt, bekommen. Der erste Teil der Kurve 2, bis zu den Feldstärken von etwa 800 Gauss, kann noch als eine solche Resonanzkurve angesehen werden. Bei dieser Feldstärke bleibt aber noch ca. 80 Proz. des Lichtes absorbiert.

Wenn wir die Linie weiter aufspalten, so tritt eine Verzerrung der Resonanzkurve ein, indem die aufgespalteten Komponenten sich der benachbarten Absorptionslinie nähern. Es wäre die Frage zu lösen, woher die Kompliziertheit der Resonanzkurve stammt. Wegen der ausgezeichneten Schärfe der Resonanzlinie bei Aufnahmen mit dem Spektrographen könnte man vermuten, daß sie einfach wäre. In diesem Falle müßten wir annehmen, daß der Quecksilberdampf eine sehr scharfe Absorptionslinie von genau derselben Wellenlänge wie die Resonanzlinie, und außerdem in der Nähe noch einige weitere scharfe Absorptionslinien besitzt. Andererseits aber könnte die Resonanzlinie selbst, wie die meisten Quecksilberlinien, komplizierterer Struktur sein. Um diese Frage zu entscheiden, wurden folgende Versuche unternommen. Zunächst wurde die Resonanzlampe außerhalb des Magnetfeldes und das Absorptionsgefäß zwischen die Pole des Elektromagneten gesetzt. Es hat sich ergeben, wie übrigens zu erwarten war, daß die Resonanzkurve wieder ein ganz ähnliches Aussehen wie vorher besitzt, mit zwei deutlichen Maximas bei den Feldstärken von ca. 1000 und 4000 Gauss und einem Minimum bei ca. 2000 Gauss. Die Kurve konnte nicht bei den Feldstärken über 5000 Gauss untersucht werden, weil bei dem vergrößerten Polabstand (bis zu 22 mm, wie es für das Einsetzen des Absorptionsgefäßes nötig war), der Elektromagnet schon bei diesen Feldstärken überlastet war. Dieser Versuch kann als ein indirekter Beweis dafür angesehen werden, daß die Absorptions- und Resonanzlinien beide eine ähnliche und komplizierte Struktur besitzen und ähnliches Verhalten im Magnetfelde zeigen. Weiter war die Frage interessant, ob bei magnetischer Aufspaltung der Resonanzlinie an allen den Stellen, wo im Absorptionsgefäße eine stärkere Absorption stattfindet, das absorbierte Licht

wieder in Resonanzstrahlung umgewandelt wird¹⁾ oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde der Versuch mit der „sekundären Resonanz“ ausgeführt.

Sekundäre Resonanz.

Statt des Absorptionsgefäßes wurde an seine Stelle eine zweite Resonanzlampe gesetzt, deren leuchtende Schicht viel dicker gemacht wurde (Quarzplatten $2,5 \times 2,5$) als die der ersten, um die sekundäre Resonanzstrahlung möglichst zu verstärken. Zur Erregung der zweiten Resonanzlampe diente also die Strahlung, welche durch die erste Resonanzlampe emittiert wurde. Die aus der zweiten Resonanzlampe, unter einem Winkel von 90° gegen die Achse des Elektromagneten austretende „sekundäre Resonanzstrahlung“ wurde in die photoelektrische Zelle geleitet und ihre Intensität gemessen, indem auf die erste Resonanzlampe wieder verschiedenstarke Felder wirkten. Die Versuche wurden sehr erschwert dadurch, daß die Intensität der sekundären Resonanzstrahlung außerordentlich schwach war. Um merkliche Ausschläge des Elektrometers zu bekommen, mußte die photoelektrische Zelle durch Regulieren der Spannungsdifferenz an den Polen und deren Abstand auf möglichst große Empfindlichkeit eingestellt werden. Trotzdem stiegen die Ausschläge nicht über 14 Sek.-T. an. Die Tab. 5 gibt direkt die beobachteten Ausschläge i des Elektrometers und das Verhältnis $i/i_0 \times 100$, wobei i_0 die Größe, welche der Lichtintensität der ersten Resonanzlampe bei den verschiedenen Feldern proportional ist, bedeutet, und gleich ist den entsprechenden Werten der Ordinate der Kurve 1.

Als Ordinaten aufgetragen geben die Werte $i/i_0 \times 100$ die Kurve 3, aus welcher ersichtlich ist, daß die sekundäre Resonanz sich beinahe auf dieselbe Weise ändert, wie die Absorption des Quecksilberdampfes. In der Tat wird zunächst der steile Abfall der Intensität der sekundären Resonanz von 28 auf 4,7 (bei 1300 Gauss), d. h. bis auf etwa $\frac{1}{6}$ Teil beobachtet, indem gleichzeitig die durch den Quecksilberdampf absorbierte Lichtmenge sich von ca. 90 Proz. bis auf 20 Proz. ($\frac{1}{4,5}$ Teil Anfangswert) vermindert hat. (Die verhältnismäßig schwächere Abnahme der Absorption als die des ausgestrahlten

1) Das wäre noch ein Beweis dafür, daß die Absorptionslinien mit den Resonanzlinien identisch sind.

Resonanzlichtes könnte man als eine Andeutung dafür betrachten, daß das im Quecksilberdampf absorbierte Licht teilweise in eine andere Art der Energie umgesetzt wird. Leider sind die Versuche mit der sekundären Resonanz wegen der kleinen Ausschläge nicht sicher genug, um eine quantitative

Tabelle 5.

i	$\frac{i}{i_0} \times 100$	Magnetfeld in Gauss
10,9	28,0	0
13,3	14,1	473
7,1	5,2	1020
6,0	4,7	1300
7,7	6,1	1550
11,6	12,0	2100
11,7	13,5	2600
10,4	9,9	3050
6,2	5,4	3460
4,9	4,3	3850
5,6	5,4	4200
5,8	6,6	4500
6,0	9,8	5050
6,2	8,4	5630
4,3	4,8	6170
2,5	2,8	6720
2,7	3,7	7180
4,4	7,5	7680

Verwertung der Resultate zu gestatten.) Weiterhin steigt dann die sekundäre Resonanz wieder an und hat im allgemeinen die Kurve 3 überall da Maximas, wo Minimas der beiden anderen Kurven liegen, d. h. wo die Absorption größer ist. Daraus können wir schließen, daß die Absorptionslinien das absorbierte Licht wieder seitlich ausstrahlen und somit zu dem Komplex der resonierenden Linien gehören, welche die Linie $\lambda 2536,7 \text{ \AA.}$ bilden.

Diskussion der Resultate. Breite der Linie.

Von den drei auf der Fig. 4 angegebenen Kurven gibt uns die erste die Selbstumkehrung der Linie $\lambda 2536,7 \text{ \AA.}$ in

der Quecksilberbogenlampe, die zweite die Absorptionsänderung der Resonanzstrahlung im Quecksilberdampf, und die dritte die Abgabe der absorbierten Energie durch sekundäre Resonanz. Die Kurven 1 und 3 dienten dazu, die komplizierte Struktur der Resonanzlinie zu erkennen. Das eigentliche Interesse aber bietet die Kurve 2, welche mit besonderer Sorgfalt und möglicher Genauigkeit aufgenommen wurde. Dabei soll von der ganzen Kurve nur der erste Anstieg (bis ca. 800 Gauss) etwas näher diskutiert werden, weil wir über die Verhältnisse, welche beim Übereinandergreifen der Linien bei stärkeren Magnetfeldern eintreten, nicht viel aussagen können. Man muß weiter annehmen, daß die Komponenten der Linie $\lambda 2536,7 \text{ \AA.}$ alle die gleiche Struktur und dieselbe magnetische Aufspaltung $\frac{3}{2}a$ besitzen. Dann ist die Intensität des Lichtes, welche von jeder der Komponenten herrührt, nur durch einen Zahlenfaktor von der beobachteten Gesamtintensität verschieden. Weil aber immer die Verhältnisse der Lichtintensität für verschiedene Feldstärken gebildet werden, so fällt dieser Faktor bei der Rechnung heraus, und wir können bei weiterer Betrachtung uns eines einfachen Schemas von einer Emissions- und einer Absorptionslinie bedienen (wie es übrigens bei der Behandlung der selektiven Absorption schon einmal gemacht wurde). Bemerkenswert ist der außerordentlich steile Abfall der Absorption, welcher bei andern untersuchten Absorptionslinien noch nie beobachtet wurde. In der Tat sinkt die Absorption auf die Hälfte schon in so schwachen Magnetfeldern wie 600 Gauss, was in Wellenlängen einer Verschiebung der Linie um etwa $0,0027 \text{ \AA.}$ entspricht. Die theoretische Halbbreite der Quecksilberlinie $\lambda 2536,7 \text{ \AA.}$ bei Zimmertemperatur nach der Rayleighschen Formel berechnet, würde den Wert $0,0011 \text{ \AA.}$ ergeben. Weil wir aber zwei ähnliche Linien haben, welche gegeneinander verschoben werden, so müßte in erster Näherung, um die Absorption auf die Hälfte zu bringen, die Verschiebung beinahe das Doppelte, d. h. $0,0022 \text{ \AA.}$, betragen. Der Unterschied von dem beobachteten Wert ist ca. $0,0005 \text{ \AA.}$ Bei etwas genauerer Betrachtung fällt dieser Unterschied noch kleiner aus. Daraus folgt, daß, wenn wir die Kurve 2 als eine Resonanzkurve zur Auswertung der Dämpfung, welche bei den Lichtschwingungen vorkommt, ansehen, wir nicht berechtigt sind, die Breite der Linien zu vernachlässigen und die Ab-

sorptions- und Emissionslinie einfach wie zwei durch das Magnetfeld gegeneinander verstimmte Resonatoren zu betrachten.

Wir stellen uns zunächst die Aufgabe, den Verlauf der Absorption zu ermitteln unter der Annahme, daß eine Emissionslinie, deren Breite den denkbar kleinsten, durch die Rayleighsche Formel gegebenen Wert besitzt, sich im Magnetfelde in zwei gleich intensive Komponenten aufspaltet, welche sich relativ zu einer ähnlich gebauten Absorptionslinie verschieben. Durch Vergleich der theoretisch berechneten Kurve mit der beobachteten Kurve 2 können wir dann auf diejenige Verbreiterung der Linien, welche anderen Ursachen als dem Dopplereffekt zuzuschreiben ist, einen Rückschluß machen.

Schematisch ist der Fall in Fig. 5 dargestellt. Die Intensitäten J sind wieder als Ordinaten, und die Frequenzen als Abszissen aufgetragen. Es sei die Emissionslinie, welche zunächst mit der Absorptionslinie a zusammenfiel, in zwei Komponenten b und c aufgespalten, deren Abstand von der Mitte der Absorptionslinie gleich n_1 ist. Wenn die Anfangsintensität in der Mitte der Linie J_0 war, so besitzen die Linien a und b nach der Aufspaltung in der Mitte der Intensität $J_0/2$, und an irgendwelcher Stelle m , welche von der Mitte um n' entfernt ist, die Intensität:

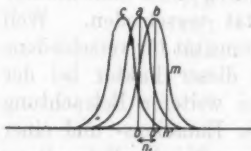


Fig. 5.

Wenn wir die Intensitätsverteilung der verschobenen Linien auf den alten Koordinatenanfang beziehen wollen, so müssen wir $n' = n - n_1$ setzen, so daß:

$$J_b = J_c = \frac{J_0}{2} \cdot e^{-\epsilon^2 n'^2}.$$

Wenn wir die Intensitätsverteilung der verschobenen Linien auf den alten Koordinatenanfang beziehen wollen, so müssen wir $n' = n - n_1$ setzen, so daß:

$$(1) \quad J_b = J_c = \frac{J_0}{2} \cdot e^{-\epsilon^2 (n - n_1)^2}.$$

Das Absorptionsvermögen einer unendlich dünnen Schicht sei wieder

$$k = k_0 e^{-\epsilon^2 n^2}.$$

Dann ist die Abnahme der Intensität dJ_b nach dem Durchgang durch die Schichtdicke dl gleich:

$$dJ_b = k J_b \cdot dl = k_0 \cdot e^{-\epsilon^2 n^2} \cdot J_b dl,$$

woraus:

$$J_b = J_b^0 \cdot e^{-k_0 l \cdot e^{-\varepsilon^2 n^2}},$$

wobei J_b^0 die Intensität an der Grenze der absorbierenden Schicht bedeutet. Nach Formel (1) ist dann

$$(2) \quad J_b = \frac{J_0}{2} e^{-\varepsilon^2 (n-n_1)^2} \cdot e^{-k_0 l \cdot e^{-\varepsilon^2 n^2}}.$$

Genau denselben Ausdruck erhalten wir auch für J_c . Die beobachtete Intensität J_b' des durch die Schichtdicke l hindurchgegangenen Lichtes, welches von der Komponente b herrührt, ist gleich:

$$J_b' = \int_{-\infty}^{+\infty} J_b \, dn = \frac{J_0}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon^2 (n-n_1)^2} \cdot e^{-k_0 l \cdot e^{-\varepsilon^2 n^2}} \cdot dn.$$

Man bekommt durch Substitution $\varepsilon n = z$, $\varepsilon n_1 = a$, $(\varepsilon n - \varepsilon n_1)^2 = (z - a)^2$:

$$J_b' = \frac{1}{\varepsilon} \frac{J_0}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(z-a)^2} \cdot e^{-k_0 l \cdot e^{-z^2}} \cdot dz.$$

Die Reihenentwicklung nach Potenzen von $k_0 l e^{-z^2}$ ergibt:

$$e^{-k_0 l \cdot e^{-z^2}} = k_0 l \cdot e^{-z^2} + \frac{k_0^2 l^2}{1 \cdot 2} \cdot e^{-2z^2} \mp \dots$$

Das Integral wird dadurch gleich:

$$J_b' = \frac{1}{\varepsilon} \frac{J_0}{2} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(z-a)^2} \cdot dz + k_0 l \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[(z-a)^2 + z^2]} \cdot dz \right. \\ \left. + \frac{k_0^2 l^2}{1 \cdot 2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[(z-a)^2 + 2z^2]} \cdot dz \mp \dots + \frac{(-1)^n \cdot k_0^n l^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[(z-a)^2 + n z^2]} \cdot dz \right\}$$

oder:

$$J_b' = \frac{1}{\varepsilon} \frac{J_0}{2} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(z-a)^2} \cdot dz - k_0 l \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\sqrt{\frac{2}{2}} \cdot z - \frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2} \cdot e^{-\frac{a^2}{2}} \pm \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{(-1)^n k_0^n l^n}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\sqrt{\frac{n}{n+1}} \cdot z - \frac{a}{\sqrt{n+1}}\right)^2} \cdot e^{-\frac{a^2}{n+1}} \cdot dz \right\}.$$

Die Integration ergibt:

$$(3) \quad \left\{ J_b' = \frac{\sqrt{\pi} J_0}{s} \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{k_0 l}{\sqrt{2}} e^{-\frac{a^2}{2}} + \frac{k_0^2 l^2}{1.2 \sqrt{3}} e^{-\frac{2}{3} a^2} \mp \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots + \frac{(-1)^n \cdot k_0^n l^n}{n! \sqrt{n+1}} \cdot e^{-\frac{n}{n+1} a^2} \right\} \right\}.$$

Die Intensität des Lichtes J_b'' an der Grenze des absorbierenden Mediums wird durch das Einsetzen $l=0$ erhalten:

$$(4) \quad J_b'' = \frac{\sqrt{\pi} J_0}{s} \frac{1}{2}.$$

Für die ganze beobachtete Intensität des Lichtes, welches aus den beiden Komponenten b und c zusammengesetzt ist, müßten die Werte (3) und (4) verdoppelt werden. Das Verhältnis der Intensität des durchgelassenen Lichtes J' zur Anfangsintensität J_0' ohne die absorbierende Schicht ist:

$$(5) \quad \left\{ \frac{J'}{J_0'} = \frac{J_b'}{J_b''} = 1 - \frac{k_0 l}{\sqrt{2}} e^{-\frac{a^2}{2}} + \frac{k_0^2 l^2}{1.2 \sqrt{3}} e^{-\frac{2}{3} a^2} \mp \dots \right. \\ \left. \dots + \frac{(-1)^n k_0^n l^n}{n! \sqrt{n+1}} \cdot e^{-\frac{n}{n+1} a^2} \right\}.$$

Auf diese Weise gibt die Formel (5) den Betrag des durchgelassenen Lichtes, wenn durch die magnetische Aufspaltung die beiden Komponenten um den Wert n_1 von der Mitte der Linie verschoben sind. Sie unterscheidet sich von der Formel (3) (p. 944), welche für den Fall der selektiven Absorption ohne Magnetfeld abgeleitet wurde, nur durch die Faktoren $e^{-\frac{a^2}{2}}$, $e^{-\frac{2}{3} a^2} \dots$, wodurch der Wert von J'/J_0' von der Konstante ε abhängig gemacht wird, indem $a = \varepsilon n_1$. Bei Berechnung der Absorption für einige Werte des Magnetfeldes wurde wieder $k_0 = 3,11$ angenommen (p. 945).

Die Konstante ε wurde folgendermaßen bestimmt:

Nach der Formel $J = J_0 e^{-\varepsilon^2 n^2}$ für die Halbwertsbreite der Linie wird:

$$\varepsilon^2 n^2 = \lg \text{ nat } 2; \quad \varepsilon n = 0,8925.$$

Andererseits gilt nach Rayleigh für die Halbwertsbreite die Formel¹⁾

1) O. Schönrock, Ann. d. Phys. 20. p. 995. 1906.

$$\lambda - \lambda_0 = 3,581 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m}},$$

wobei T die absolute Temperatur und m das Molekulargewicht des leuchtenden Gases bedeutet. Daraus bestimmt sich:

$$n = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0^2} = \frac{3,581 \cdot 10^{-7}}{2,537 \cdot 10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{293}{200}},$$

wobei $\lambda_0 = 2536,7 \text{ \AA}$. $T = 293$ (Zimmertemperatur)

$$m = 200, \text{ so da\ss } \varepsilon = \frac{0,8825}{n} = 48,73.$$

Als Beispiel ist α für die Feldstärke $H = 214$ Gauss berechnet:

$$n_1 = \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2} = \frac{3}{2} \alpha H = \frac{3}{2} \cdot 4,697 \cdot 10^{-6} \cdot 214 = 1,509 \cdot 10^{-2},$$

$$\alpha = \varepsilon n_1 = 1,509 \cdot 48,73 \cdot 10^{-2} = 0,735.$$

Durch Einsetzen dieses Wertes für α in die Formel (5) bekommt man

$$\frac{J'}{J_0} \times 100 = 19,5.$$

Die Tab. 6 enthält in der ersten Kolonne die Feldstärken, in der zweiten die beobachteten Werte von $J/J_0 \times 100$ (korri-

Tabelle 6.

Magnetfeld in Gauss $\varepsilon = 48,73$	$\frac{J}{J_0} \times 100$	$\frac{J'}{J_0} \times 100$	Magnetfeld in Gauss $\varepsilon = 36,47$
0	9,8	7,7	0
114	11,2	—	—
214	16,6	19,5	286
341	27,4	36,6	455
473	41,6	59,4	632
600	54,7	—	—
751	68,5	91,4	1003
900	73,8	—	—
1020	77,3	—	—
1150	79,0	—	—

giert auf den Lichtverlust durch Reflexion an den Quarzplatten) und in der dritten die berechneten Werte für J'/J_0 . Graphisch

aufgetragen geben die Werte $J/J_0 \times 100$ und $J'/J'_0 \times 100$ die Kurven (1) und (2) (Fig. 6).

Die absorbierte Lichtmenge nimmt nach der experimentellen Kurve (1) vom Betrage 90,4 Proz. bis auf die Hälfte ab bei einer Feldstärke von 600 Gauss, während nach der theoretischen Kurve (2) die Abnahme von 92,3 Proz. bis auf 46,1 dem Magnetfelde von 441,8 Gauss entspricht. Somit ist, um die absorbierte Energiemenge auf die Hälfte zu bringen, eine gegenseitige Verschiebung von Emissions- und Absorptionslinien nötig, welche um 159 Gauss größer ist, als es im theoretischen Falle sein sollte, was in Wellenlängen ca. 0,00072 Å. entspricht. Daraus können wir die Vergrößerung der Halbreite jeder der beiden Linien zu 0,00036 Å. schätzen. Zu demselben Wert führt die folgende Überlegung.

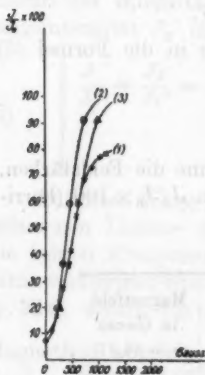


Fig. 6.

Wir nehmen an, daß bei kleiner Verbreiterung die Gestalt der Linien sehr wenig verzerrt wird, so daß ihre Form noch mittels einer Exponentialfunktion mit anderem Wert der Konstante ε darstellbar ist. Für die neue Konstante wird jetzt ein solcher Wert ausgesucht, mit dem die nach der Formel (5) berechnete Kurve sich der beobachteten am besten anpaßt.

Wenn $\varepsilon = 36,47$ ist, so erhält man eine Kurve von der Form (3) in Fig. 6. Um diese Kurve aus der Kurve (2) zu konstruieren, braucht man bloß einer bestimmten Lichtintensität J'/J'_0 , welche

dem gegebenen Wert von εn_1 entspricht, einen anderen Wert des Magnetfeldes zuzuordnen. Dieses wird aus dem früheren einfach durch Multiplikation mit dem reziproken Verhältnis $\frac{48,73}{36,47}$ der beiden ε erhalten. Die vierte Kolonne der Tab. 6 gibt die auf diese Weise berechneten Werte des Magnetfeldes an. Die Kurve (3) stellt ziemlich gut die Resultate der Beobachtung dar, bis zu Lichtintensitäten von ca. 70 Proz. Der weitere Verlauf der Absorption wird wegen des Vorhandenseins der anderen Absorptionslinien sehr kompliziert, so daß wir ihn aus der Betrachtung ausschließen müssen. Jetzt kann

die Verbreiterung der Linie leicht ermittelt werden. Für die Halbbreite der Linie $\varepsilon = 36,47$ bekommt man den Wert $n_1' = 0,02283$, während für die Linie $\varepsilon = 48,73$, $n_1 = 0,01708$ wird. Daraus ergibt sich eine Vergrößerung der Halbbreite der Linie von $n_1' - n_1 = 0,00575$. In Wellenlängen ist sie $\Delta\lambda = 0,00037 \text{ \AA.}$, was mit dem früher berechneten Wert übereinstimmt.

Korrektion auf die Verbreiterung der Emissionslinie. Dämpfung.

Bei den früheren Betrachtungen haben wir für die Emissionslinie eine Intensitätsverteilung nach der Rayleighschen Formel angenommen, indem bei der Berechnung des Absorptionsvermögens diese Formel nur für eine unendlich dünne Schicht als geltend angesehen wurde. Die emittierende Schicht der Resonanzlampe betrug 0,6 cm. Man kann nun versuchen, die Verbreiterung der Emissionslinie, welche dieser Schichtdicke entspricht, auszurechnen. Es sei eine homogen emittierende und absorbierende Schicht von der Dicke l_1 gegeben (Fig. 7). Die Lichtintensität J_n' für jede bestimmte Frequenz n setzt sich zusammen aus den Intensitäten $J_n^0 dl$, welche jede unendlich dünne Schicht dl in der Entfernung l von der vorderen Grenze der emittierenden Schicht aussendet. Die Lichtintensität $J_n^0 dl$ nach dem Durchgang durch die absorbierende Schichtdicke l wird:



Fig. 7.

$$J_n^0 e^{-k_0 l \cdot e^{-\varepsilon^2 n^2}} \cdot dl \quad (\text{p. 943}),$$

woraus folgt:

$$J_n' = \int_0^{l_1} J_n^0 e^{-k_0 l \cdot e^{-\varepsilon^2 n^2}} \cdot dl = \frac{J_n^0}{k_0 e^{-\varepsilon^2 n^2}} \cdot \left[1 - e^{-k_0 l_1 \cdot e^{-\varepsilon^2 n^2}} \right],$$

weil aber $J_n^0 = J_0 e^{-\varepsilon^2 n^2}$, wobei J_0 Intensität in der Mitte der Linie bedeutet, so ist:

$$J_n' = \frac{J_0}{k_0} \left[1 - e^{-k_0 l_1 \cdot e^{-\varepsilon^2 n^2}} \right].$$

Wenn die Schichtdicke l_1 unendlich wächst, so hat J_n' für jede Stelle der Linie denselben Wert J_0/k_0 , d. h. wir be-

kommen bekanntlich ein kontinuierliches Spektrum. Mittels der Reihenentwicklung

$$e^{-k_0 l_1 e^{-\epsilon^2 n^2}} = 1 - k_0 l_1 e^{-\epsilon^2 n^2} + \frac{k_0^2 l_1^2}{1 \cdot 2} e^{-2\epsilon^2 n^2} \mp \dots$$

bekommt man:

$$J_n' = J_0 l_1 e^{-\epsilon^2 n^2} \left[1 - \frac{k_0 l_1}{1 \cdot 2} e^{-\epsilon^2 n^2} + \frac{k_0^2 l_1^2}{1 \cdot 2 \cdot 3} e^{-2\epsilon^2 n^2} \mp \dots \right].$$

Der Ausdruck vor den Klammern ist die Rayleighsche Formel und stellt die Intensitätsverteilung in der Linie bei einer unendlich dünnen emittierenden Schicht dar, während die Klammern die Reihenentwicklung einer Korrektur im Falle der größeren Schichtdicke l_1 enthalten.

Um die Gestalt der Linie zu bekommen, wurde die Intensität J_n' für einige Werte des n berechnet unter den früheren Annahmen:

$$\epsilon = 48,73, \quad k_0 = 3,11 \quad l_1 = 0,6 \text{ cm}, \quad n = \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2}.$$

Für die Mitte der Linie:

$$\Delta \lambda = 0, \quad J_0' = J_0 l_1 \cdot 0,508.$$

Für $\Delta \lambda = 0,001 \text{ Å}$.

$$J' = J_0 l_1 \cdot 0,354, \text{ usw.}$$

Das Verhältnis

$$\frac{J'}{J_0'} \times 100 = \frac{0,354}{0,508} \times 100 = 69,7.$$

Tabelle 7.

$\Delta \lambda (\text{Å})$	$\frac{J'}{J_0'} \times 100$
0	100
0,0005	91,1
0,0010	69,7
0,0015	42,4
0,0020	18,1
0,0025	5,3

Auf diese Weise wurden auch die anderen Werte von $J'/J_0' \times 100$ der Tab. 7 erhalten.

Durch eine Interpolation zwischen den Werten 0,0015 Å. und 0,001 Å. bekommt man die Halbbreite der Linie:

$$\Delta \lambda_{\frac{1}{2}} = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ Å.},$$

während einfach durch die Rayleighsche Formel sich ein Wert

$$\Delta' \lambda_{\frac{1}{2}} = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ Å.}$$

ergibt. Die Vergrößerung der Halbbreite, welche durch die Dicke der leuchtenden Schicht hervorgerufen wird, ist:

$$\Delta \lambda_{\frac{1}{2}} - \Delta' \lambda_{\frac{1}{2}} = 0,26 \cdot 10^{-3} \text{ \AA.}$$

Die beobachtete summare Verbreiterung der Emissions- und Absorptionslinie der magnetischen Verschiebung von 159 Gauss entspricht (p. 958) und ist gleich $7,21 \cdot 10^{-4} \text{ \AA.}$ Wenn wir davon die oben berechnete Korrektur abziehen, so bleibt für die beiden Linien eine Verbreiterung von $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA.}$, oder für jede Linie ca. $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA.}$ übrig. Dieser Wert ist sehr klein. Er bildet ca. $\frac{1}{5}$ Teil der möglich kleinsten Halbbreite der untersuchten Linie (lediglich durch den Dopplereffekt bedingt) und ca. $\frac{1}{6}$ Teil der korrigierten Halbbreite. Somit ist die Dämpfung bei der Resonanzstrahlung äußerst gering. In erster Näherung können wir diese Verbreiterung der Linie an der Stelle ihrer Halbintensität gleich setzen der Halbbreite eines Absorptionsstreifens, welcher durch einen ruhenden, gedämpften Resonator hervorgerufen würde. Der Dämpfungskoeffizient g der Lorentzschen Gleichungen¹⁾ ist dann:

$$g = 1,2 \cdot 10^{-18}.$$

Diese Zahl stellt natürlich nur die Größenordnung des Dämpfungskoeffizienten dar. Eine genauere Bestimmung einer so kleinen Dämpfung scheint auf diese Methode überhaupt nicht möglich zu sein. Daß sie aber einen sehr kleinen Wert haben muß, folgt schon aus den Untersuchungen von Hrn. Wood.²⁾ Durch den Vergleich der absorbierten zu der ausgestrahlten Energie war er zum Schlusse gekommen, daß die Absorption der Resonanzstrahlung wahrscheinlich einfach durch die Zerstreuung der durch die Quecksilbermoleküle aufgenommenen Energie hervorgerufen wird. Daraus würde folgen, daß der Dämpfungskoeffizient den Planckschen Wert (d. h. ca. $3 \cdot 10^{-19}$) haben muß.

Unter den früheren Annahmen für das Halbwertsintervall ($2,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA.}$) und für den maximalen Absorptionskoeffizient ($k_0 = 3,11$) ist die Zahl der leuchtenden Teilchen³⁾ von der Größenordnung $1,6 \cdot 10^{10}$. Die Zahl der Quecksilbermoleküle bei Zimmertemperatur $T = 293$ und dem Druck von 0,001 mm ist: $3,4 \cdot 10^{13}$, so daß die bei der Resonanz beteiligten Moleküle wahrscheinlich nur einen kleinen Bruchteil ihrer Gesamtzahl bilden.

1) H. A. Lorentz, The theory of electrons. p. 139, 166.

2) R. W. Wood, l. c.

3) Nach W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. p. 113.

Einfluß des Luftdruckes auf die Resonanzkurve.

Die Emission und Absorption des Lichtes im Falle der Resonanzstrahlung findet unter so streng definierbaren Bedingungen, der Temperatur und des Druckes des leuchtenden Dampfes statt, welche bei anderen Lichtquellen schwer realisierbar sind. Es schien deshalb interessant, den Einfluß des Luftdruckes auf die Resonanzkurve zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche ausgeführt.

Änderung des Luftdruckes im Absorptionsgefäß.

Bei der Anordnung, mit welcher die Kurve 2 (Fig. 4) aufgenommen wurde, wurde in das Absorptionsgefäß Luft unter verschiedenem Druck eingelassen, während die Resonanzlampe wie vorher möglichst hoch evakuiert blieb. Die Änderung in dem Aussehen der Resonanzkurven ist deshalb durch die Verbreiterung der Absorptionslinie allein hervorgebracht.

Bei Atmosphärendruck wurde keine merkliche Änderung der Intensität des durchgelassenen Lichtes bei den verfügbaren Magnetfeldern beobachtet. Die Absorptionlinie müßte sich über das ganze untersuchte Gebiet von ca. $\pm 0,04 \text{ \AA.}$ verbreitert haben, so daß die einzelnen Komponenten sich vereinigt haben und das Absorptionsvermögen überall den gleichen Wert besitzt. Das Absorptionsgefäß ließ dabei beinahe doppelt so viel Licht durch, als wenn es luftleer war. Dies spricht dafür, daß bei der verbreiterten Absorptionslinie das Absorptionsvermögen an den Stellen, welche den Komponenten der scharfen Emissionslinie entsprechen und der Eigenfrequenz der Resonatoren nahe liegen, verhältnismäßig schwächer ist, als im Falle einer scharfen Absorptionslinie im Vakuum. Dies steht übrigens im Einklang mit der Theorie¹⁾ und allgemein beobachteten Tatsache, daß die schmalen Absorptionsstreifen in der Mitte viel intensiver sind als die breiten.

Erst bei einem Druck von einer halben Atmosphäre fängt der Einfluß des Magnetfeldes auf die Absorption an, wahrnehmbar zu werden. Folgende Tab. 8 enthält die direkt beobachteten Werte der durch das Absorptionsgefäß hindurchgelassenen Lichtintensität J in Prozenten der einfallenden

1) H. A. Lorentz, l. c. p. 155.

Lichtintensität J_0 bei verschieden starken Magnetfeldern und einem bestimmten Druck p im Absorptionsgefäß.

Tabelle 8.

Magnetfeld in Gauss	$\frac{J}{J_0} \times 100$ ($p = 354$)	$\frac{J}{J_0} \times 100$ ($p = 190$ mm)	$\frac{J}{J_0} \times 100$ ($p = 100$ mm)	$\frac{J}{J_0} \times 100$ ($p = 50$ mm)	$\frac{J}{J_0} \times 100$ ($p = 22$ mm)	$\frac{J}{J_0} \times 100$ ($p = 10,8$ mm)	Magnetfeld in Gauss	$\frac{J}{J_0} \times 100$ ($p = 100$ mm)
0	16,0	8,8	7,8	5,6	6,2	7,1	4500	32,4
214	16,4	10,5	8,8	7,9	10,1	11,7	4880	27,4
341		11,8	12,0	12,3	16,2	19,3	5250	25,8
473	16,4	13,8	16,4	17,8	24,7	28,5	5470	27,3
612		16,6			34,4	39,8	5660	29,8
751		19,3	26,6	33,7	43,2	48,1	6020	33,9
887			31,0		48,6	53,0	6550	38,9
1020	19,8	23,0	33,3	41,7	51,5	57,2	6850	40,9
1160				43,4	54,3	56,7	7180	38,8
1300		25,5	35,2	41,7	52,0	56,1	7680	33,0
1550	20,0	22,6	33,7	40,2	50,8	51,2	8070	36,2
1820		22,4	29,7	34,9	45,5			
2100	22,2	22,7	30,6	35,4	44,9	46,0		
2600	20,8	19,6	27,3	32,2	42,5	44,8		
3040	19,0	20,8	29,8	35,1	45,6	47,3		
3460	20,1	25,8	36,3	45,5	57,0	59,1		
3850	22,0	27,5	37,0	44,5	55,7	57,2		
4200	22,6	27,0	36,0	40,3	52,8	54,0		
4500	21,9							
5050		21,1	25,3	26,1	33,2	33,8		
Kurven: (Fig. 8)	1	2	3	4	5	6	—	3

Weil es sich nur um das allgemeine Aussehen der Resonanzkurven handelt, so sind die beobachteten Zahlen für J/J_0 nicht auf die Reflexion an den Endplatten des Absorptionsgefäßes korrigiert. Die Zahlen der Tab. 8, graphisch aufgetragen, ergeben die Kurven (1) bis (6) der Fig. 8, welche im Sinne des abnehmenden Druckes im Absorptionsgefäß numeriert sind.

Nur für den Druck von 100 mm wurde die Resonanzkurve über das ganze vorher untersuchte Gebiet bis zu Feldstärken von 8000 Gauss fortgesetzt. Dies hatte den Zweck, den mög-

lichen Einfluß des Luftdruckes auf die Lage der Maximas der Resonanzkurve und somit auch auf die Struktur der Absorptionslinie zu verfolgen. Zum Vergleich ist oben die Resonanzkurve (7) im Vakuum (welche mit der Kurve 2, Fig. 4 identisch ist) angegeben. Die beiden Kurven (3) und (7) zeigen ein durchaus ähnliches Aussehen, mit denselben Maximas und Minimas, woraus folgt, daß eine merkliche Änderung in der Struktur der Linie nicht vorkommt. Die anderen Kurven sind nur bis zu Feldstärken von 5000 Gauss untersucht, hauptsächlich um den ersten Anstieg der Kurve und die Lage der beiden ersten Maximas zu ermitteln.

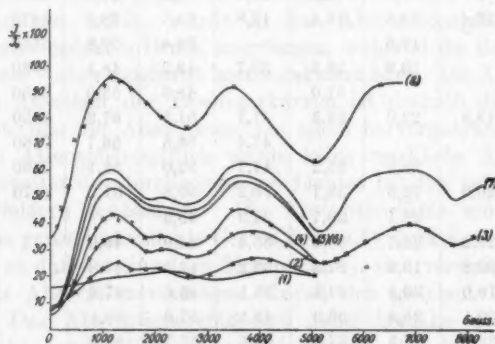


Fig. 8.

Das allgemeine Aussehen der Resonanzkurven zeigt deutlich, daß sie desto steiler verlaufen, je kleiner der Luftdruck im Absorptionsgefäß ist. Bei dem Druck von 854 mm ändert sich die Anfangsintensität des durchgelassenen Lichtes noch sehr wenig mit der Feldstärke. Die Resonanzkurve hat zwei undeutliche Maximas, von denen das erste (bei ca. 2000 Gauss) mit dem Knick nach dem ersten Maximum der anderen Resonanzkurven zusammenfällt, und die Lage des zweiten Maximums (bei ca. 4000 Gauss) ist im Vergleich mit der Kurve (7) nach rechts verschoben.

Die nächste Kurve (2) (Druck 190 mm) ist schon in allen Einzelheiten den anderen Resonanzkurven ähnlich. Sie ist aber sehr abgeflacht und gibt im ersten Maximum der Durch-

lässigkeit bei ca. 1800 Gauss noch 67 Proz. des durch Quecksilberdampf absorbierten Lichtes. Dies Maximum ebenso wie das zweite (4000 Gauss) liegt wieder etwas rechts von den entsprechenden Stellen der Kurve (7). Eine ähnliche Verschiebung der Maximas kann auch bei anderen Kurven beobachtet werden. Die maximale Durchlässigkeit des Quecksilberdampfes ist desto größer, je kleiner der Luftdruck im Absorptionsgefäß ist. Es folgt daraus, daß die Komponenten der Absorptionslinie bei den kleineren Drucken besser voneinander getrennt sind, als bei den größeren. Es ist interessant, zu bemerken, daß sogar ein so kleiner Druck wie 10,8 mm [Kurve (6)] einen merkbaren Einfluß auf das Aussehen der Resonanzkurve ausübt.

Die starke Abflachung der Resonanzkurven zeigt, daß die Dämpfung durch das Vorhandensein der Luft ganz bedeutend vergrößert wird. Was aber ihre Ausrechnung betrifft, so ist der Fall komplizierter als für die Absorption im Vakuum geworden, hauptsächlich aus dem Grunde, weil die Komponenten der Linie weniger voneinander getrennt sind.

Außerstes Vakuum.

Zum Schluß wurde noch die Resonanzkurve bei sehr hohem Vakuum in der Resonanzlampe und gleichzeitig im Absorptionsgefäß aufgenommen. Die beiden Gefäße wurden vermittels eines Hahnes mit einem Kokosnußkohlenbehälter, welcher in flüssige Luft eingetaucht war, verbunden. Die Kokosnußkohle wurde vorher durch starkes Erwärmen mit dem Bunsenbrenner unter fortwährendem Auspumpen von den Resten der okkludierten Gase befreit.

Die Resonanzstrahlung war in so hohem Vakuum sehr unkonstant und einigemal schwächer als sonst. Es ist offenbar der Druck des Quecksilberdampfes durch eine fortwährende Destillation in den Kohlenbehälter ganz bedeutend erniedrigt worden. Die Resonanzstrahlung scheint außerordentlich empfindlich auf diese Änderung des Druckes zu sein. In der Tat geht, wenn man sich den Ausschlag des Elektrometers merkt und dann den Hahn zum Kohlenbehälter aufmacht, der Zeiger momentan bis auf wenige Sk.T. zurück.

In der Tab. 9 sind die Zahlen für die Änderung des Absorptionsvermögens des Quecksilberdampfes im Magnetfeld mit

den früher benutzten Bezeichnungen, angegeben. Die letzte Kolonne enthält noch die auf den Verlust durch Reflexion an den Endplatten korrigierten Werte von $J/J_0 \times 100$. Während dieser Meßreihen wurde der Hahn zum Kohlenbehälter ganz offen gelassen. In Fig. 8, Kurve (8) sind diese Zahlen graphisch aufgetragen, wozu die korrigierten Werte benutzt wurden. Durch die Schwankungen der Lichtintensität wurden die Messungen sehr erschwert, und deshalb wurde auch nur

Tabelle 9.

Magnet-Feld in Gauss	$\frac{J}{J_0} \times 100$ (beob.)	$\frac{J}{J_0} \times 100$ (korrig.)
0	26,4	34,3
114	29,5	38,4
214	34,6	45,0
341	41,6	54,0
473	55,0	71,5
612	59,4	77,1
750	66,7	86,6
890	68,5	89,0
1020	71,3	92,7
1160	73,8	96,0
1300	72,5	94,3
1550	70,2	91,1
1820	66,0	85,7
2100	62,0	80,6
2600	58,7	76,3
3500	70,7	92,0
5050	49,2	64,0
6300	71,5	93,0

der erste Teil der Resonanzkurve eingehender untersucht. Auf das Vorhandensein der anderen Maximas und Minimas kann man nur aus den wenigen beobachteten Werten von J/J_0 schließen. Trotzdem scheint die Resonanzkurve durch die Lage der Maximas und Minimas den anderen untersuchten Kurven sehr ähnlich zu sein, so daß eine Änderung in der Struktur der Linie auch in so hohem Vakuum nicht stattfindet. Es müssen aber die einzelnen Komponenten der Linie noch schärfer und besser voneinander getrennt sein, als im Falle

der Verdünnung lediglich mittels der Quecksilberpumpe, wie aus den Beträgen des durchgelassenen Lichtes an den Stellen der Maximas folgt. In der Tat bleibt an diesen Stellen der Kurve (7) noch 18 bis 22 Proz. des Lichtes absorbiert, während entsprechende Werte auf der Kurve (8) nur 4 bis 8 Proz. betragen, so daß die magnetisch aufgespalteten Komponenten der leuchtenden Linie fast einen freien Platz zwischen den absorbierenden Linien finden. Daß die Linien schärfer geworden sind, zeigt auch der erste Anstieg der Kurve (8). Es genügt das Magnetfeld von ca. 100 Gauss, was in Wellenlängen einer Verschiebung um $0,00045 \text{ \AA.}$ entspricht, um schon eine wahrnehmbare Änderung der Absorption zu bewirken. Weiter sinkt die absorbierte Energiemenge auf die Hälfte bei dem Magnetfeld von ca. 500 Gauss, während nach der Kurve (7) dazu ein Magnetfeld von 600 Gauss nötig war.

Zusammenfassung der Resultate.

Kurz zusammengefaßt hat diese Untersuchung der Resonanzstrahlung zu den folgenden Ergebnissen geführt.

Die Resultate der Beobachtung der Absorption der Resonanzstrahlung in verschiedenen dicken Schichten des Quecksilberdampfes sind ziemlich gut durch die Formeln, welche auf Grund der Annahme einer exponentiellen Intensitätsverteilung in der Emissions- und Absorptionslinie (nach Lord Rayleigh) entwickelt wurden, darstellbar.

Die Untersuchung im Magnetfeld zeigt, daß die resonierende Hg-Linie $\lambda 2536,7 \text{ \AA.}$ ebenso wie die Absorptionslinie von derselben Wellenlänge aus einigen sehr scharfen und deutlich getrennten Komponenten besteht. Die Berechnung der Resultate, unter der Annahme der Rayleighschen Formel, ergibt eine Breite der Komponenten, welche sich sehr wenig von der theoretischen unterscheidet (ca. $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA.}$). Eine Näherungsschätzung des Dämpfungskoeffizienten führt zu einem sehr kleinen Wert, welcher nur viermal so groß ist als der Plancksche. Die an der Resonanz beteiligten Moleküle bilden wahrscheinlich nur einen kleinen Bruchteil ihrer Gesamtzahl. Mit der Vergrößerung des Luftdruckes im Absorptionsgefäß von ca. 0,003 mm bis zu einer Atmosphäre, verbreitern sich die einzelnen Komponenten der Absorptions-

linie mehr und mehr, bis sie schließlich sich in eine Linie vereinigen. In einem sehr hohen, mit flüssiger Luft herstellbaren Vakuum sind die Komponenten schärfer und besser voneinander getrennt. Die Struktur der Linie scheint durch die Änderung des Druckes nicht beeinflusst zu werden.

Die Untersuchungen sind im Physikalischen Institut der Universität Tübingen von 1912—1913 ausgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Hrn. Professor Dr. Paschen, erlaube ich mir noch an dieser Stelle für die mir zuteil gewordene Anregung und Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Paris, im März 1914.

(Eingegangen 6. April 1914.)

**6. Die Saugkraft
quellbarer myelinartiger flüssiger Kristalle;
von O. Lehmann.**

Bereits an früherer Stelle¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß das Wachstum der scheinbar lebenden Kristalle, welche zu den Myelingegebenen zu rechnen sind²⁾, keineswegs, wie vermutet wurde, gleiche Ursache hat wie das der „künstlichen Zellen“ von M. Traube, welche sich vergrößern, weil sie durch den osmotischen Druck der darin enthaltenen Flüssigkeit aufgetrieben werden. Dies folgt schon daraus, daß die Myelin-gebilde im allgemeinen überhaupt nicht hohl sind³⁾, also keine fremde Flüssigkeit im Innern enthalten.

Durch Fortsetzung der Untersuchungen bei Phrenosin, Protagon usw.⁴⁾ habe ich in Übereinstimmung hiermit gefunden, daß selbst bei hohlen Myelinformen der osmotische Druck nicht die treibende Kraft sein kann, weil sie in gleicher Weise wachsen, wenn sie, statt geschlossen, am einen Ende offen sind. Ein derartiger nur am einen Ende geschlossener, am anderen Ende offener Schlauch wirkt beim Wachstum wie eine sog. Teleskoppumpe.⁵⁾ In gleicher Weise, wie eine solche beim Ausziehen Luft einsaugt, saugt der wachsende Myelinschlauch (Fig. 1) Wasser ein, weil er durch Quellung (d. h. durch Aufnahme von Wassermolekülen in lockerer chemischer Bindung) sich gewissermaßen ebenfalls teleskopisch verlängert.

Findet plötzliche Verkürzung statt (wie bei Abkühlung der Phrenosin-Myelinformen unter die Erstarrungstemperatur), so

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 20, p. 63. 1906.

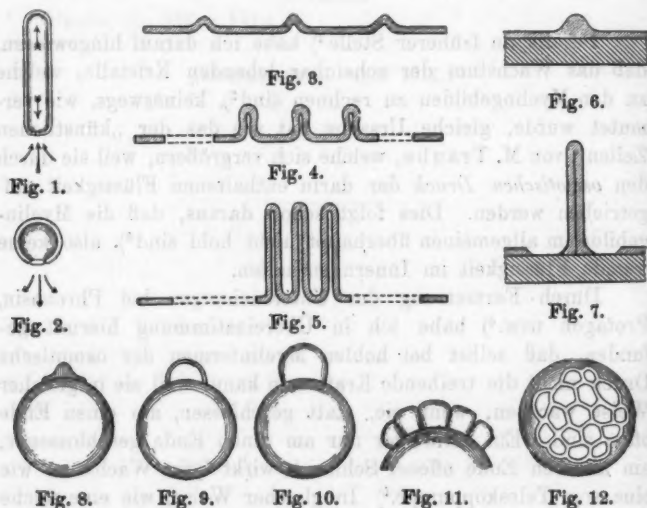
2) Derselbe, Biolog. Zentralbl. 28, p. 518. 1908.

3) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1913. Nr. 13.

4) Derselbe, Ann. d. Phys. 43, p. 112. 1914.

5) Wie solche von Radfahrern benutzt werden.

wird plötzlich eine entsprechende Quantität Wasser ausgestoßen (Fig. 2). Verlängert sich das Gebilde wieder (beim Erwärmen über die Erstarrungstemperatur), so wird aufs neue Wasser eingesogen. Hierdurch erklären sich die merkwürdigen in der zitierten ersten Abhandlung beschriebenen Phänomene, daß mehrere Myelingegebilde ineinandergeschachtelt sein können und daß bei der Verkürzung einzelne davon ausgestoßen, bei der abermaligen Verlängerung wieder hineingesogen werden.



Vor allem ist aber durch Entdeckung dieser Saugkraft die lange gesuchte eigentliche Ursache der Bildung der Myelinformen durch Aufquellen einer Substanz in einer Flüssigkeit, in welcher sie unlöslich ist, endlich aufgefunden. Man sah bisher wohl die Myelinformen aus der mit der Flüssigkeit (Wasser) in Berührung befindlichen Substanz herauswachsen, ein Grund dafür war aber nicht zu erkennen, denn wenn isotrope Stoffe, z. B. Gelatine oder Tragant in Wasser gelegt werden, quellen sie ebenfalls auf, aber ohne daß lange zylindrische Fäden oder Schläuche daraus herauswachsen.

Um klar zu ersehen, was geschieht, empfiehlt es sich eine sehr kleine Menge Phrenosin auf dem Objektträger mittels des Deckglases in einer relativ großen Wassermenge zu verreiben und durch Erwärmen aufquellen zu lassen, wobei schließlich sehr dünnwandige kaum mehr sichtbare, nicht merklich doppeltbrechende Myelinformen entstehen. Überläßt man nun das Präparat einige Zeit sich selbst (unter fortgesetztem Erwärmen), bis das Wasser verdunstet und die in dünnen Lamellen zusammengezogene Masse gut eingetrocknet ist (d. h. ihr Quellwasser wieder abgegeben hat), und bringt sodann von neuem Wasser unter das Deckglas, so treiben die klar durchsichtigen Lamellen sofort neue Myelinformen. Steht die Lamelle hochkant, so kann man den Vorgang deutlich verfolgen. Zunächst sieht man, wie in Fig. 3 warzenartige Erhöhungen da und dort auftreten (der Einfachheit halber ist angenommen nur auf einer Seite der Lamelle), gegenüber welchen sich auf der Rückseite der Lamelle trichterartige Vertiefungen bilden, die eine Strömung in die Warze hinein andeuten. Diese Strömung setzt sich unter Vergrößerung der Warzen immer weiter fort, wodurch eine solche Kontraktion der von Warzen bedeckten Stelle eintritt, daß diese schließlich von dem Hauptteil abreißt (Fig. 4). Entsprechend der immer weitergehenden Kontraktion rücken die sich allmählich zu zylindrischen hohlen Myelinformen umgestaltenden Warzen einander immer näher (Fig. 5). Liegt die Lamelle als dünner flüssig-kristallinischer Überzug dem Glase an, so wird sie wie Fig. 6 zeigt ebenfalls von den Warzen aufgesaugt, die entstehenden Myelinformen (Fig. 7) sind aber nicht hohl, weil keine Vertiefung auf der Rückseite entstehen kann, durch welche Wasser eingesaugt würde wie im vorigen Fall.

Von ganz besonderem Interesse ist die Bildung der Warzen an der Oberfläche einer Luftblase, wie sie die Figg. 8 bis 10 zeigen. Die trichterartige Vertiefung an der Basis der Warze wird hier wohl infolge davon, daß die Oberflächenspannung der flüssig-kristallinen Masse geringer ist als die des Wassers, auseinandergezogen, es dringt aber nicht etwa Luft, sondern nur Wasser ein. So entsteht schließlich eine halbkugelförmige mit Wasser gefüllte Blase, deren flüssig-kristallinische Wandung immer dünner und infolge des durch

die Quellung bedingten zunehmenden Wassergehaltes immer blasser wird, so daß sie nur unter Benutzung stärkster Vergrößerungen und besonders geeigneter Beleuchtung noch sichtbar bleibt. Schließlich geschieht dasselbe wie bei einer Seifenblase, wenn sie zu stark aufgeblasen wird, die Blase reißt. Gewöhnlich bilden sich dicht nebeneinander mehrere Blasen (Fig. 11), welche von oben gesehen, wie Zellen erscheinen (Fig. 12).

Alle diese Erscheinungen werden verständlich durch die Ausdehnung der Substanz infolge der Quellung in Verbindung mit der mechanischen Anisotropie, d. h. der Fähigkeit der blättchenförmigen Moleküle sich leicht parallel zueinander zu verschieben (aneinander zu gleiten), nicht aber senkrecht zu ihrer Fläche.



Fig. 13.

Daß auch bei den als „scheinbar lebende Kristalle“ bezeichneten Myelinformen, die sich nicht an der Grenze gegen eine nicht mischbare Flüssigkeit, sondern frei in einer Lösung ausscheiden, dieselbe Turgorkraft die treibende Ursache ist, kann man bei Paraazoxymzimsäureäthylester erkennen. Bei Wahl eines geeigneten Lösungsmittels erscheint dessen flüssigkristallinische Modifikation in halbisotropen Zylindern mit ebenen Endflächen.¹⁾ Aus den Erscheinungen beim Zusammenfließen geht hervor²⁾, daß auch hier die Moleküle Blättchen sein müssen, deren Ebene senkrecht zur Zylinderachse steht, wie bei Ammoniumoleathydrat, die ganz ebenso besonders leicht

1) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens*, Leipzig. 2. Aufl. 1908. p. 27. Fig. 8; *Phys. Zeitschr.* (im Druck).

2) Derselbe, *Phys. Zeitschr.* 14. p. 1183. 1913. Fig. 3.

mit ihren Flächen aneinander gleiten. Bei sinkender Temperatur nehmen die Kristalle zunächst an den ebenen Endflächen Lösungsmittel auf, derart, daß unter paralleler Verschiebung der Blättchen gegeneinander Quellung der Enden eintritt, wie die Figg. 13 a—e¹⁾ zeigen. Es macht den Eindruck, als ob durch Aufnahme der Flüssigkeit die Enden in der Richtung quer zur Achse weicher (leichter flüssig) wurden und deshalb durch die Expansivkraft die Kanten hervorgetrieben werden, bis der hierdurch vergrößerte Kapillardruck den Überschuß der Expansivkraft wieder kompensiert. Es kann sich aber auch lediglich um eine Wirkung der molekularen Richtkraft handeln.

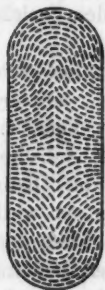


Fig. 14.



Fig. 15.

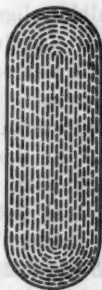


Fig. 16.



Fig. 17.

Befinden sich an den Enden konische Strukturstörungen²⁾, so setzen sich an diese Halbkugeln mit konzentrischer Anordnung der Blättchen an, wie Fig. 14 andeutet, so daß das Aussehen in natürlichem Licht das in Fig. 15 dargestellte wird.

Ist die Struktur diejenige der Myelinformen, d. h. sind die Blättchen in coaxialen Zylindern um die Achse gruppiert, so bilden ebenfalls solche Halbkugeln den Abschluß Fig. 16 und der Anblick im natürlichen Licht gleicht Fig. 17.

Bei der Quellung nehmen diese Myelinformen überall an

1) Die Strichelchen sollen die blättchenförmigen Moleküle andeuten. Bei Fig. 13 e sollten sie in den runden Hervorragungen an den Enden um deren Mittelpunkt konzentrisch gruppiert sein, nicht wie gezeichnet parallel zu den übrigen.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 35. p. 199. 1911.

der Oberfläche Substanz und Lösungsmittel auf, es ändert sich aber nicht die Dicke, sondern die Länge, wie dies dem Gleichgewicht zwischen molekularer Richtkraft (event. Expansivkraft) und Oberflächenspannung entspricht.¹⁾ Durch wechselnde Quellung an verschiedenen Stellen ergibt sich Schlangelbewegung. Natürlich muß auch im Innern solcher geschlossener massiver Myelinformen Unterdruck herrschen, doch macht sich derselbe im allgemeinen nicht geltend. Eine Folge davon scheint die Selbstteilung zu sein, welche häufig in der Art stattfindet, daß das Gebilde von selbst in zwei oder mehr Stücke zerfällt, indem sich Einschnürungen bilden, die sich bis zu völliger Trennung fortsetzen. Selbst bei den Gebilden Fig. 15 kann Abtrennung der halbkugeligen Endigungen stattfinden, welche sich dabei zu ganzen Kugeln zusammenziehen.

Die Quellung ist wahrscheinlich nicht als einfaches Eindiffundieren der isotropen Flüssigkeit aufzufassen, sondern ähnlich wie die Farbstoffaufnahme²⁾ als lockere chemische Bindung, derart daß an der Oberfläche die fremde Substanz unter Assoziation gebunden unter derselben aber unter Dissoziation an weiter innen gelegene Schichten abgegeben wird, von welchen sie in gleicher Weise in noch größere Tiefe vordringt.³⁾ Demgemäß würde die Arbeitsleistung bei der Quellung auf Kosten chemischer Energie erfolgen, ähnlich wie die Arbeitsleistung bei Organismen. Die eigentümlichen Formen, welche bei diesen quellbaren flüssigen Kristallen auftreten, das Ausziehen zu feinen Fäden bei Strömung der Flüssigkeit, das

1) O. Lehmann, Phys. Zeitschr. 14. p. 1193. 1913; Verh. d. D. phys. Ges. (im Druck). Wie an letzterer Stelle gezeigt wird, kann man die Wirkung der Richtkräfte auch als Oberflächenspannung (Richtkraft-Oberflächenspannung) auffassen, welche ein Minimum der Oberflächenenergie bei *polyedrischer Form* bedingt, während es für die *Zentralkraft-Oberflächenspannung* bei Kugelform erreicht wird.

2) Die Myelinformen des Phrenosins, Protagons usw. saugen begierig Methylenblau, Magdalarot, Malachitgrün und ähnliche Farbstoffe, die man in verdünntem Zustande der Lösung beimischt, auf und färben sich damit intensiv, zuviel Farbstoff hindert aber das Wachstum. Gleiches zeigt sich bei Ammoniummoleathydrat.

3) Sofern die Struktur nicht gestört wird, zeigt sich auch eine Analogie zu den von F. Rinne, Fortschr. d. Mineralogie. 3. p. 159. 1913 beobachteten Erscheinungen.

Fortwandern von Anschwellungen und Körnchen längs solcher Fäden, die Entatehung zwiebelhautartig ineinandergeschachtelter Gebilde usw. (Fig. 18) erinnern ebenfalls in mancher Hinsicht an ähnliche Gestaltungen bei den Organismen, welche Analogie noch besonders dadurch an Wert gewinnt, daß weder bezüg-

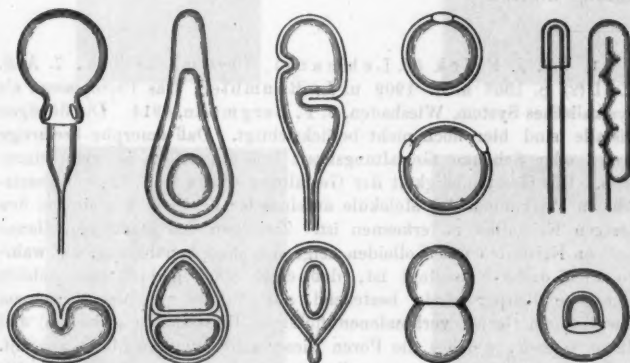


Fig. 18.

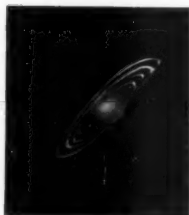
lich der Kraftwirkung noch bezüglich des Wachsens Analogien zu anderen Erscheinungen im Gebiet der Physik bestehen. Der Umstand, daß die Myelinformen im allgemeinen starke Doppelbrechung zeigen; bedingt keinen wesentlichen Unterschied, denn die Doppelbrechung der stark gequollenen Myelinformen des Protagons ist so gering, daß sie bei den praktisch vorkommenden Dicken überhaupt nicht zu bemerken ist. Es kommt hinzu, daß neueren Untersuchungen zufolge gerade diese flüssig-kristallinen Stoffe in Organismen eine sehr große Rolle spielen, die noch wichtiger zu sein scheint als die von Eiweiß und anderen Kolloidsubstanzen.¹⁾

1) Vgl. L. Aschoff, Beitr. z. patholog. Anatomie u. allg. Pathologie 47. p. 1. 1909; R. Kawamura, Die Cholesterinverfettung, Jena, G. Fischer, 1911; S. S. Chaladow, Frankfurter Zeitschr. f. Pathologie 13. p. 189. 1913; G. F. Göthlin, K. Svenska Vetenskapsakad. 51. Nr. 1. 1913 und zahlreiche andere Schriften, die man in den eben genannten zitiert findet.

Das nähere Studium der Gestaltung, Struktur und Kraftäußerung von Myelinformen erscheint deshalb für das Verständnis der Vorgänge bei Organismen von erheblichem Interesse. Es handelt sich hier um ein Grenzgebiet zwischen Physik und Physiologie, welches bereits jetzt erheblichen Umfang besitzt.¹⁾

1) Vgl. J. Frick (O. Lehmann), *Physikal. Technik*, 7. Aufl. Bd. II (2) p. 1368 u. ff. 1909 u. L. Rhumbler, *Das Protoplasma als physikalisches System*, Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1914. Die flüssigen Kristalle sind hier noch nicht berücksichtigt. Daß amorphe breiartige Massen oder Schäume Gestaltungskraft besitzen sollen, ist nicht einzusehen. Die Gesetzmäßigkeit der Gestaltung dürfte wohl in den gesetzmäßigen Wirkungen der Moleküle aufeinander beruhen, wie sie bei den flüssigen Kristallen zu erkennen ist. Zwischen den stark gequollenen flüssigen Kristallen und Kolloiden zeigt sich eine Annäherung, die wahrscheinlich dadurch bedingt ist, daß diese stark gequollenen Gebilde heterogene Körper sind, bestehend aus äußerst kleinen zu einem schwammigen Gerüst verbundenen flüssigen Kriställchen (Mizellen) und reinem Wasser, welches die Poren dieser schwammigen Masse ausfüllt. Von einer gewöhnlichen aus regellos aneinandergefügten festen Kriställchen bestehenden amorphen Gallerte unterscheidet sich eine solche flüssigkristallinische dadurch, daß sie anisotrop ist und vermöge der spontanen Homöotropie ihre Struktur, falls sie gestört wurde, immer von selbst wieder herstellt. Über eine schwammige Masse aus festen Kriställchen in regelmäßiger Lagerung siehe S. Becher, *Zoolog. Anzeiger* 44. p. 122. 1914.

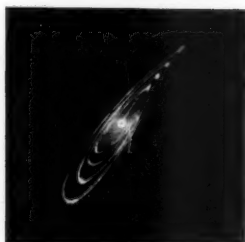
(Eingegangen 30. März 1914.)



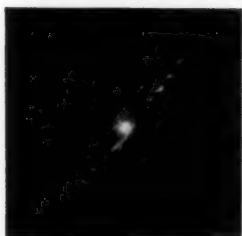
A



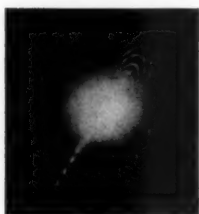
B



C



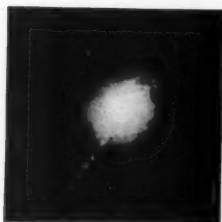
D



E



F



G

H. Rohmann.



